This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

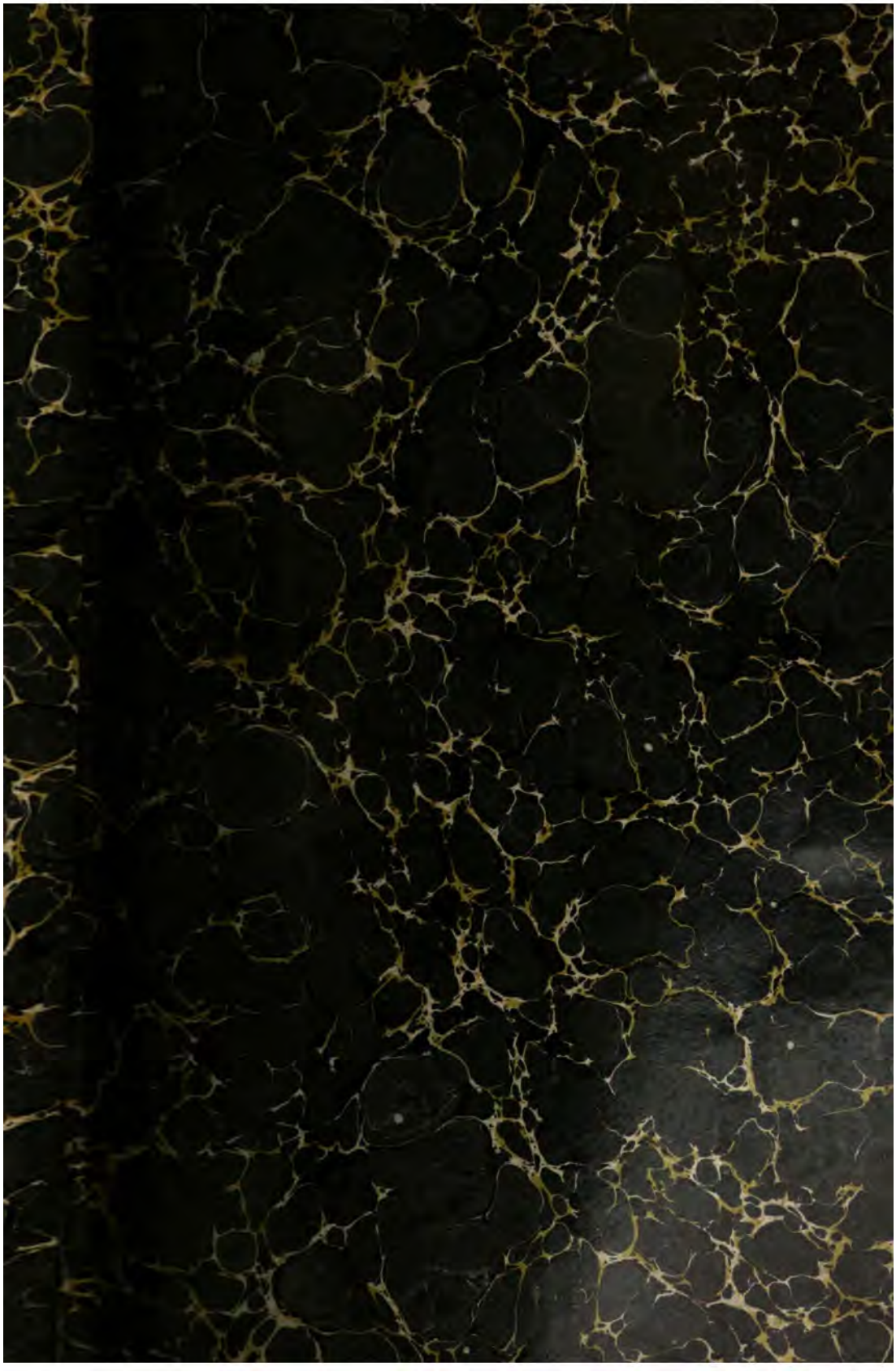
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

B 453521

1837
ARTES SCIENTIA VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
CIRCUMSPICE



Chemical Library
QD
75
.L963
1904

Chemisch-technische

Untersuchungsmethoden.

Mit Benutzung der früheren

von Dr. Friedrich Böckmann bearbeiteten Auflagen,

und unter Mitwirkung von

E. Adam, F. Bernstein, Th. Beckert, O. Böttcher, C. Councler, K. Dieterich, K. Dümmler, A. Ebertz, C. v. Eckenbrecher, F. Fischer, F. Frank, H. Freudenberg, E. Gildemeister, R. Gnehm, O. Guttmann, E. Haselhoff, W. Herzberg, D. Holde, W. Jettel, H. Köhler, Ph. Kreiling, K. B. Lehmann, J. Lewkowitsch, C. J. Lintner, E. O. v. Lippmann, E. Marckwald, J. Messner, J. Pässler, O. Pfeiffer, O. Pufahl, H. Rasch, O. Schluttig, C. Schoch, G. Schüle, L. Tietjens, K. Windisch, L. W. Winkler

herausgegeben von

Dr. Georg Lunge,

Professor der technischen Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Dritter Band.

Mit 119 Textabbildungen und 3 Tafeln.

Fünfte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1905.

Alle Rechte, insbesondere das der
Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Vorwort zum dritten Bande.

Auch in diesem Bande sind, größtenteils infolge des Hinscheidens früherer Mitarbeiter, mehrere große Abschnitte ganz neu bearbeitet worden; so „Öle, Fette und Wachse“ von Herrn Dr. J. Lewkowitsch; „Spezielle Methoden der Öl- und Fettindustrie“ von demselben; „Kautschuk und Kautschukwaren“ von Herren Dr. Fritz Frank und Dr. Eduard Marckwald; „Bier“ von Herrn Prof. Dr. C. J. Lintner. Aber auch sämtliche übrigen Abschnitte wurden einer gründlichen Durcharbeit unterzogen, wobei einige derselben, insbesondere „Mineralöle“, „Schmiermittel“, „Organische Farbstoffe“ und „Gespinnstfasern“, beträchtliche Erweiterungen erfahren mußten. Selbstverständlich sind auch alle übrigen Teile des Buches bis auf die Gegenwart ergänzt worden.

Zürich, Juli 1905.

G. Lunge.

141708

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Mineralöle. (Rohpetroleum, Benzin, Leuchtöl, Braunkohlenteer, Asphalt, Paraffin u. s. w.) Von Prof. Dr. D. Holde 1

Literaturnachweis 1

Abkürzungen technischer Ausdrücke 2

Nomenklatur der Derivate des russischen Erdöls 3

A. Rohpetroleum 4

Allgemeines 4. I. Chemische Zusammensetzung 5. II. Spezifisches Gewicht 6. III. Bestimmung des Wassergehalts 6. IV. Bestimmung der mechanischen Verunreinigungen 8. V. Bestimmung der Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl etc. a) für den Fabrikbetrieb 8, b) für zoll- und handelstechnische Zwecke 9, 1. älterer Apparat von Engler 10, 2. der zur Zeit amtlich vorgeschriebene Apparat 11. VI. Die Entflammbarkeit 12. VII. Asphaltgehalt 13, a) qualitativer Nachweis 13, b) quantitative Bestimmung 13. VIII. Paraffingehalt, Bestimmung nach Holde 15. IX. Verdampfungswärme von Erdölfraktionen 16. X. Ichthyol 18.

B. Benzin 19

Allgemeines 19. I. Spezifisches Gewicht 20. II. Einfache Verdampfungsprobe 20. III. Fraktionierte Destillation a) zur Fabrikskontrolle 20, b) für zollamtliche Zwecke 21. IV. Entflammbarkeit 21. V. Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe 23. VI. Nachweis von Terpentinöl und Kienöl 23. VII. Raffinationsgrad 24. VIII. Löslichkeit in absolutem Alkohol 24.

C. Leuchtpetroleum 24

I. Äußere Erscheinungen 24. Farbe 24. a) Kolorimeter von Stammer 25, b) von Wilson 25. c) Russische Vorschriften 27. Tabellen zur Farbenvergleichung mit Lösungen von Kaliumchromat 28. II. Spezifisches Gewicht 30. III. Viskosität und Erstarrungspunkt 30. IV. Flammpunkt 31. a) Petroleumprober

Seite

von Abel 31. b) Proben damit auf Entflammbarkeit 32. c) Wiederholung des Probens 33. d) Berechnung für Barometerdruck 34. Beispiel 34. Allgemeine Bemerkungen 35. Tabelle für Umrechnung auf normalen Barometerstand 36. V. Brennpunkt 37. VI. Fraktionierte Destillation 37, im Apparate von Engler 37. VII. Prüfung des Raffinationsgrades. a) Ermittelung des Schwefelgehaltes 38, nach Heußler, Kißling und Engler 38. b) Säuerungsprobe 40. c) Säurebestimmung 41. d) Gegenwart naphthensaurer und sulfosaurer Salze 41. e) Aschengehalt 41. f) Brechen 42. VIII. Gehalt an Karbüren 42. IX. Brennprobe und Leuchtwertbestimmung 42. Versuchslampen 42. Einstellung der Flammenhöhe 43. Lichtstärke 43. Verbrauch an Petroleum 43. Lichteinheit 43. Praktische Brennversuche 44. X. Löslichkeit in absolutem Alkohol 44.

D. Putzöle aus Rohpetroleum 44

E. Gasöle aus Rohpetroleum 45

Allgemeines 45. Vergasungsofen von Wernecke 46. Beschreibung eines praktischen Vergasungsversuches 48.

F. Transformatorenöle 49

G. Heizöle (Masut, Astatki) 51

H. Paraffinmassen aus Rohpetroleum 52

I. Teer- und pechartige Destillationsrückstände (Petroleumteer, Petroleumasphalt, Petroleumpech) 54

Prüfung auf Zähigkeit 54. Schmelzpunkt 55. Spezifisches Gewicht 56. Nachweis fremder Teere, Peche und Asphalte in Erdölpechen 56. Erkennung von sogen. Fettpechen 56. Säure-, Ester- und Verseifungszahlen von Erdölrückständen und Fettpechen 58, Kupfergehalt 59. Nachweis von Holzteer und Steinkohlenteer oder -Pech 59. Nachweis von Naturasphalt in Erdölpechen 61. Asphaltpulver und Asphaltsteine 61. Bestimmung des Bitumengehalts 61.

K. Abfälle der Raffination von Mineralölen 62

Säureharze 62. Neutrale pechartige Stoffe 63. Abfallsäuren 63. Abfalllaugen 65. Seifenöle 65.

L. Picenfraktion 65

M. Koks 65

N. Permanente Gase 66

O. Bitumen und Teer aus Braunkohle 66

I. Schwelversuche zur Bestimmung der Teerausbeute 67. II. Prüfung des Rohteers aus Braunkohle 68. III. Prüfung der aus Braunkohlen- und Schieferteer erhaltenen öligen Destillate 70. IV. Paraffinmassen, -schuppen und fertiges Paraffin aus Braunkohlenteer 72. Shukoffs Schmelzpunktapparat 72. V. Fertige Paraffinkerzen 74. VI. Kompositionskerzen 74. VII. Montanwachs 75.

Seite

P. Schieferteer 76

Q. Torfteer 77

R. Erdwachs (Ozokerit, Ceresin) 78

Untersuchung der Schmiermittel. Von Prof. Dr. D. Holde 81

Aufzählung und Charakteristik 81. a) Mineralschmieröle 81. Klassen derselben 82. b) Fette Öle 82. c) Mischungen von fetten Ölen und Mineralölen 83. d) Konsistente Fette 83. e) Emulgierbare sogen. wasserlösliche Mineralöle 83. f) Kautschuköle 84. g) Nichtölige Schmiermittel 84.

A. Mineralöle 84

I. Äußere Erscheinungen 84. Farbe 84. Konsistenz 85. Mechanische Verunreinigungen 85. II. Spezifisches Gewicht 85. Normal-Ölaräometer 86. Kleine Aräometer 87. Pyknometer 87. Tabelle der spezifischen Gewichte verschiedener Öle 88. Alkoholschwimmmethode 88. III. Ausdehnungskoeffizienten 89. IV. Zähflüssigkeit 92. Viskosimeter von Engler 92. Vorschriften für Benutzung des einfachen Englerschen Apparates 93. Änderungen der Zähflüssigkeit von Ölen 96. Abkürzung der Versuche 97. Vierfacher Apparat von Martens 97. Arbeit mit kleineren Flüssigkeitsvolumen 99. Versuche bei sehr hohen Wärmegraden 100. V. Verhalten in der Kälte 101. Einfaches Reagensglas-Verfahren 102. Zahlenmäßige Vergleichung des Fließvermögens in der Kälte 103. VI. Verdampfbarkeit und Entflammbarkeit 106. Verdampfbarkeit 107. Flammpunktsbestimmung 109. Pensky-Martensscher Apparat 109. Abelscher Petroleumprober 111. Versuch im offenen Tiegel 111. Unterschiede zwischen den in verschiedener Weise bestimmten Flammpunkten 113. Brennpunktsbestimmung 113. Destillationsprobe und Siedepunktsbestimmung 114. VII. Optische Prüfungen 114. Optische Drehung 114. Brechungskoeffizient 114. Chemische Prüfungen. VIII. Säuregehalt und freies Alkali 115, bei hellfarbigen Ölen 115, bei dunkelfarbigen Ölen 116. Qualitative Prüfung auf freie Mineralsäuren 117. Säurebestimmung bei gefärbten Mineralölen 117, in Mischungen mit Fetten und fetten Ölen 118. IX. Gehalt an Harz 119. Unverseifbare Anteile des Kolophoniums 122. X. Verharzungsvermögen in dünner Schicht 123. XI. Angriffsvermögen auf Lagermetalle 123. XII. Gehalt an Wasser 124. XIII. Gehalt an Asche 125. XIV. Gehalt an Seife 126. XV. Gehalt an fettem Öl 127. Ermittelung der Art des fetten Öles 129. XVI. Gehalt an fremden unverseifbaren Ölen und Teeren 129. Harzöle 129. Reaktionen 129. Quantitativer Nachweis 130. Verdampfbarkeit 132. Teere 132. XVII. Gehalt an Kautschuk 132. XVIII. Gehalt an Entscheinungsmitteln und Parfümierungsstoffen 133.

Seite

XIX. Gehalt an Leim 134, XX. an suspendierten Stoffen 135, XXI. an gelöstem Asphalt und Paraffin 135. XXII. Gehalt an Ceresin 136. XXIII. Raffinationsgrad 136.

B. Fette Öle 136

C. Mischungen von fetten Ölen und Mineralölen 137

D. Vaselin 137

E. Konsistente Schmiermittel 138

I. Äußere Erscheinungen 139. II. Tropfpunkt 139. Bestimmung nach Pohl 139, nach Finkener 140, nach Ubbelohde 140. III. Qualitative Vorprüfung 142. IV. Quantitative Bestimmungen 143, von freien Fettsäuren 143, von Seife 144, von Neutralfett und Mineralöl 145, von Wasser 145, von Glyzerin 146, freiem Kalk 146, fremden Verunreinigungen 146. Beispiele 147.

F. Sogen. wasserlösliche oder emulgierbare Mineralöle 147

Allgemeines 147. Prüfung der Zusammensetzung 148. Flüchtige Stoffe 148. Freie organische Säure 148. Unverseifte Neutralstoffe 148. Seife 149. Fettschwefelsäuren oder oxydierte Harzsäuren 149. Beispiel 149.

Öle, Fette und Wachse. Von Dr. J. Lewkowitsch 151

Systematik für Öle, Fette und Wachse 151.

Untersuchung der Öle, Fette und Wachse 152

A. Physikalische Methoden 152

Bestimmung des spezifischen Gewichtes 153. Pyknometer von Sprengel 153. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes 154. Bestimmung des Brechungsvermögens 155. Butterrefraktometer 156. Viskosität 161. Löslichkeit 161. Optisches Drehungsvermögen 161.

B. Chemische Methoden 162

I. Quantitative Methoden 162. a) Konstanten 163. 1. Bestimmung der Verseifungszahl (Köttstorferzahl) 163. 2. Jodzahl 164, Hüblsche Methode 165, Wijssche Methode 166. 3. Reichertsche (Reichert-Meißl, Reichert-Wollny) Zahl 167. 4. Hehnersche Zahl 169. 5. Acetylzahl 170. b) Variable 172. 1. Säurezahl 172. 2. Glyzerinbestimmung 173. 3. Unverseifbares 175. II. Qualitative Methoden 176. Obsolete Proben 176. 1. Sauerstoffabsorption 176. 2. Hexabromidprobe 178. 3. Farbenreaktionen 179. Baudouinsche Reaktion 180. Halphensche Reaktion 180. Becchische Reaktion 180. Salpetersäurereaktion 181. Liebermann-Storchsche Reaktion 181. Schwefelsäurereaktion 181.

C. Untersuchung der Fettsäuren 181

1. Neutralisationszahl und mittleres Molekulargewicht 182. 2. Bestimmung der Laktone (Anhydride) 183. 3. Trennung der gesättigten von den ungesättigten Fettsäuren 184. 4. Untersuchung

Seite

der gesättigten Fettsäuren 186. Arachinsäure 186. Stearinsäure 187. 5. Bestimmung der Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure 188. 6. Bestimmung der oxydierten Fettsäuren 189.

D. Untersuchung des Unverseifbaren 190

1. Untersuchung der natürlich vorkommenden unverseifbaren Substanzen a) in Ölen und Fetten 190, Phytosterin-Acetatprobe 191, b) in Wachsen 192, Konstanten in unverseifbaren Substanzen (Paraffin, Cetylalkohol, Phytosterin, Wachsalkohole) 193. 2. Auffindung und Bestimmung beigemischter unverseifbarer Substanzen (Mineralöle, Harzöl, Teeröl) 193. Tabellen für die Konstanten und Variablen von Fetten, Ölen und Wachsen, sowie ihrer Fettsäuren 195.

Spezielle Methoden der Öl- und Fettindustrie. Von Dr. J. Lewkowitsch 204

I. Ölsaaten, Ölkuchen, Rohfette 204

Extraktionsapparate von Soxhlet 204.

II. Speiseöle, Speisefette 205

1. Butter 206. Untersuchung von Butterfett 206. Nachweis von Kokosnußöl nach Polenske 206. 2. Margarine 209. 3. Schweinefett; Kunstschmalz; Schmalzsurrogate 209. 4. Schokoladenfette, Kakaobuttersurrogate 210.

III. Wollöle, Wollspicköle, Wollschmalzöle 210

IV. Lithographenfirnisse. Polymerisierte Leinöle 211

V. „Gekochtes" Leinöl, Leinölfirnis, Firnisöle 212

„Gekochtes" Öl 212. Leinöl 213. Eintrocknungsprobe 213. Erhitzungsprobe 213. Sikkative 214, lösliche 215. Leinölfirnis 216.

VI. Leinölfarben und Lacke 217

Leinölfarben 217. Öllacke (fette Lacke) 217. Öllacke, Emailfarben 220.

VII. Oxydierte Öle 220

1. Oxydierte Öle aus halbtrocknenden vegetabilischen Ölen, Tranen und flüssigen Wachsen 220. 2. Oxydierte Öle aus trocknenden Ölen 221. Linoleum 221.

VIII. Vulkanisierte Öle, Kautschuksurrogate, Faktis 222

IX. Sulfonierte Öle, Türkischrotöl 222

X. Kerzenindustrie 225

1. Stearinkerzen 225. A. Prüfung der Rohmaterialien 225. Talgtiter nach Dalican 225. Andere Methoden 226. Farbe 228. Gehalt an freien Fettsäuren 228. B. Untersuchung der Zwischen- und Endprodukte 229. Saponifikatstearin 229. Destillationsstearin 229. Verfälschungsmittel des Stearins 230. Ölsäure des Handels (Olein, Elain) 230. 2. Paraffinkerzen 231. Rohparaffin 231. Endprodukt 232. Bestimmung des Schmelzpunktes 232. Bestim-

Seite

mung des Stearinsäuregehalts 233. 3. Wallratkerzen 235. 4. Wachskerzen, Bienenwachskerzen 235. Säurezahl 236. Verseifungszahl 236. Nachweis von Glyzeriden 237, von Stearinsäure 238, von Harz 238, von Ceresin oder Paraffin 238, von Carnaubawachs 239. 5. Ceresin 239. Tropfpunkt 240. Nachweis von Paraffin 240, von Kolophonium 240.

XI. Seife 240

Natronseifen 241. Abarten derselben 242. Kaliseifen 242. Beimischungen bezw. Verfälschungen 243. Fettrohmaterial 243. Untersuchung und Bewertung von Handelsseifen 243. Probenahme 243. Bestimmung der Fettmasse und des Gesamtalkalis 244. Gebundenes Alkali, freies kaustisches Alkali und alkalische Salze. Freie Fettsäuren 246. Wasser 247. Untersuchung der Fettmasse 248. 1. Harzsäuren 248, 2. Neutralfett 249, 3. Unverseifbares 250. In Alkohol unlösliche Substanzen 250. Andere in Seife vorkommende Substanzen 252. Glyzerin 252. Zucker 252. Karbolsäure 253. Metallseifen 253.

XII. Glyzerin 254

1. Rohglyzerin 254. Saponifikationsrohglyzerin 254. Destillationsrohglyzerin 255. Seifenlaugenglyzerin 256. 2. Destillationsglyzerine, Dynamitglyzerine 256. Nitrierungsprobe 257. 3. Chemisch reines Glyzerin 259. Spezifische Gewichte wäßriger Lösungen von chemisch reinem Glyzerin 259. Spezifisches Gewicht und Brechungsindex wäßriger Glyzerinlösungen 261. Differenzen zwischen den Brechungsindices von wäßrigen Glyzerinlösungen und reinem Wasser 262. Oxydationsmethoden 262. Verunreinigungen des Glyzerins 263.

Die Untersuchung der Harze, Balsame und Gummiharze. Von Dr. Karl Dieterich 265

Allgemeines 265. Charakterisierung der Untersuchungsmethoden 266. Quantitative Proben 267.

I. Methoden 268

Abkürzungen 269. Definitionen 269. a) Säurezahl, 1. durch direkte Titration 270, 2. durch Rücktitration 271, 3. durch Bestimmung der flüchtigen Säuren 271. b) Esterzahl 272. c) Verseifungszahl 272, 1. auf heißem Wege 272, 2. auf kaltem Wege 272. d) Wassergehalt 273. e) Aschegehalt 273. f) Alkohollöslicher Anteil 274. Extraktionsverfahren 274. Osmoseverfahren 274. g) Alkoholunlöslicher Anteil 275. h) Die von anderen Lösungsmitteln aufgenommenen Anteile 275. i) Spezifisches Gewicht 276. k) Spezielle Bestimmungen von Cinnamein, aromatischen Bestandteilen und Harzestern im Perubalsam 276. l) Identitätsreaktionen 277. m) Acetylzahl 277. Carbonylzahl 278. Methylzahl 279. n) Untersuchungen der Harzsäuren und Harzalkohole 278. o) Qualitative Reaktionen.

Seite

II. Grenzwerte und Anforderungen 279

A. Balsame 279. Copaivabalsam (1. Maracaibo 279, 2. Para 280, 3. Ostindicum 280). Perubalsam 280. B. Harze 280. Bernstein 280. Benzoë (1. Siam, 2. Sumatra) 281. Kolophonium 281. Zanzibar 281. Dammar 282. Guajakharz 283. Mastix 283. Resina Pini 284. Sandarak 284. Styrax 284. Terpentin 284. C. Gummiharze 285. Ammoniacum 285. Galbanum 285. Myrrha 286. Olibanum 286. Stinkasant 287.

Drogen und galenische Präparate. Von Dr. Karl Dieterich 288

Allgemeines 288.

I. Drogen 289

Katechu (Gambir) 289. Katechu (Pegu) 290. Kolanüsse 290. Opium 292. Mutterkorn 293. Senfsamen 294. Vegetabilien: A. Blätter 296. Tollkirschenblätter, Atropinbestimmung 296. Fingerhutblätter, Digitoxinbestimmung 296. Kokablätter 298. B. Blüten 299. C. Früchte, Fenchel 299. D. Kräuter 299. E. Rinden, Chinarinde 300. F. Wurzeln 302. Tollkirschenwurzel 302. Brechwurzel 303. G. Wurzelstöcke 303. Hydrastiswurzel 303.

II. Galenische Präparate 304

Reagenspapier 304. Senfpapier und Senfleinwand 305. Kautschukpflaster 305. Pflaster 305. Fluidextrakte 306. Extractum Colae 307. Extractum Hydrastis 308. Extractum Aconiti, Belladonnae, Hyoscyami, Strychni 309. Opiumextrakt 310. Apfelsaures Eisenextrakt 310. Tinkturen 310. Fingerhuttinktur 313. Opiumtinktur 313. Strychnostinktur 314. Salben und Pasten 315. Grenzwerte 315.

Kautschuk und Kautschukwaren. Von Dr. Fritz Frank und Dr. Eduard Marckwald 317

A. Rohkautschuk und vulkanisierter Kautschuk 317

Definition von Kautschuk 317. Polypren 317. Fremde Bestandteile des Rohkautschuks 318. Kautschukharz 318. Bestimmung desselben 318. Wertbestimmung von Rohkautschuk 319. Methode von Schneider 319, von Fendler 321. Nitrositmethode von Harries 321. Eiweißgehalt 323. Vulkanisierter Kautschuk 323. Hartgummi (Ebonit) 324. Bestimmung des Schwefels in Weich- oder Hartgummi 324. Patentgummi 325.

B. Die für die Kautschukindustrie außer Kautschuk in Betracht kommenden Rohstoffe 325

Aufzählung derselben 326. Faktis 326. Weißer Faktis 327. Brauner Faktis 327. Wertbestimmung der Faktissorten 328. Zusammenstellung der Analyse 329. Asphalt 329. Pech 329. Benzol und Solventnaphtha 330. Schieferöl 330. Benzin 330. Regenerierter Kautschuk 330. Organische Farb-

Seite

stoffe 331. Stoffe für Gummierung und Zwischenlagen 331. Schwefel 331. Schwefelchlorür 331. Goldschwefel 332. Zinnober 333.

C. Die analytischen Methoden der Untersuchung von Kautschukwaren und ihre Ausführung im einzelnen 333

Allgemeines 333. Ausführungsweise der verbreitenden und einzelnen Arbeiten 334. Herstellung eines Durchschnittsmusters 334. Trocknen der Durchschnittsprobe 334. Aschenbestimmung und qualitative Analyse der mineralischen Bestandteile 335. Quantitative Bestimmung des Gesamtschwefels und der mineralischen Einzelbestandteile 336. Bestimmung von Chlor 339. An Metall gebundener Schwefel 339. Kohlensäure 340. Extraktion der Muster mit Lösungsmitteln 341. Behandlung des Musters mit alkoholischem Kali (Faktisbestimmung) 341. Bestimmung von Ruß, organischer, bisher nicht genannter Füllmittel etc. 343. Bestimmung der nicht acetonlöslichen Harze in Hartgummiwaren 344. Direkte Bestimmung des Kautschuks in Kautschukwaren 344. Ausführung der Gesamtanalyse 347. Analysengang nach Henriques 348. Analysengang nach C. O. Weber 349. Analysengang für Gummischuhe 350. Analysengang für Hartgummi 351. Besprechung der Tabellen 352. Zerlegung des Extraktes in einzelne Bestandteile 352. Interpretation der Analysenwerte 355. Spezifisches Gewicht von Kautschuk und Kautschukwaren 359.

D. Die Prüfung von Kautschukwaren und ihr Verhalten gegen mechanische und chemische Einwirkungen etc. 360

Verhalten zu verdünnten Säuren 360, gegen fette Öle 361, beim Erwärmen an der Luft 361, beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf 361. Tragmodul 361. Vergleichende Festigkeitsprüfung 362. Verhalten gegen hohen Druck 363, gegen Stoßwirkung 363. Isolierfähigkeit und Durchschlagsfestigkeit 363.

Anhang. Guttapercha und Balata 363

a) Guttapercha 363. Eigenschaften 363. Untersuchung 364.
b) Balata 367.

Ätherische Öle. Von Dr. E. Gildemeister 368

Allgemeines über deren physikalische und chemische Untersuchung 368.

Feststellung der physikalischen Konstanten 369

Spezifisches Gewicht 369. Optisches Drehungsvermögen 369. Löslichkeit 369. Erstarrungspunkt 370. Fraktionierte Destillation 371.

Chemische Untersuchungsmethoden 372

Bestimmung des Gehalts an Estern durch Verseifen 372. Bestimmung des Gehalts an freien Alkoholen durch Acetylieren 373. Aldehydbestimmung durch die Bisulfitbestimmung von Schimmel 373.

Seite

Phenolbestimmung 374. Nachweis von Spiritus 375. Nachweis von fettem Öl 375, von Mineralöl 376, von Terpentinöl 376.

Konstanten und Eigenschaften einer Anzahl der für Handel und Industrie wichtigeren ätherischen Öle 377

Anisöl 377. Bayöl 377. Bergamottöl 377. Bittermandelöl 378. Eucalyptus-Globulusöl 379. Fenchelöl 379. Geraniumöl 379. Kassiaöl 379. Kümmelöl 380. Lavendelöl 380. Lemongrasöl 380. Linaloeöl 380. Muskatnußöl 380. Nelkenöl 380. Orangenblütenöl (Neroliöl) 382. Palmarosaöl 382. Patchouliöl 382. Pfefferminzöl 382. Pomeranzenöl 383. Rosenöl 383. Rosmarinöl 383. Sandelholzöl 383. Sassafrasöl 384. Senföl, echtes 384. Senföl, künstliches 384. Spiköl 385. Sternanisöl 385. Terpentinöl 385. Thymianöl 386. Zimtöl 386. Zitronenöl 386. Zitronellöl 386.

Rohstoffe, Erzeugnisse und Hilfsprodukte der Zuckerfabrikation. Von Prof. Dr. Edmund O. von Lippmann 387

I. Die Zuckerrübe 387

Durchschnittsprobe 387. Zerkleinerung derselben 389. A. Bestimmung des Zuckergehaltes 389. Normalgewicht 389. Polarisationsapparate 390. Zuckerbestimmung im Saft 391, in der Rübe 391. Alkoholische Extraktion 391. Digestionsmethoden 394, warme alkoholische Digestion 395, kalte wässrige Digestion 396. Samenzucht 397. Massenuntersuchung der Rüben 397. B. Bestimmung des Mark- bezw. Saftgehaltes 399. Bestimmung des Markes 400. Trockenschränke 400. C. Bestimmung des Invertzuckers 401. Allgemeines über Invertzuckerbestimmung 401. Fehlingsche Lösung 402. a) Gewichtsanalytische Bestimmung geringer Mengen Invertzucker neben Rohrzucker 402. Tabelle zur Berechnung des Prozentgehaltes an Invertzucker bei Gegenwart von Rohrzucker aus dem gefundenen Kupfer bei Anwendung von 10 g Substanz 405, desgl. für 5 g Substanz 405. b) Gewichtsanalytische Bestimmung größerer Mengen Invertzucker neben Rohrzucker 406, Tabelle dafür 407. c) Gewichtsanalytische Inversionsmethode (Bestimmung des Gesamtzuckers) 408, Tabelle dafür 409. d) Maßanalytische Bestimmung des Invertzuckers 410. Claassens Methode zur Bestimmung des Invertzuckergehaltes der Rüben 411. D. Zuckerrübensamen 412.

II. Rübensäfte, Dünnsäfte und die bei der Saftarbeit in Betracht kommenden Produkte 413

1. Rübensaft, Dünnsaft 413. Konservierung 413. A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes 414. Saccharometer von Balling und Brix. Tabelle zum Vergleich von Gewichtsprozenten oder Graden nach Brix, spezifischem Gewicht und Baumégraden für 17½° 416. Umrechnung für andere Temperaturen 422. Andere Methoden 424. B. Bestimmung des Zuckergehaltes. 1. Gewichts-

Seite

methode 424. 2. Meßmethode (Polarisation) 425. Tabelle für Gebrauch des Soleil-Scheiblerschen Polarisationsinstrumentes nach Schmitz 426, nach Neumann 432. C. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes 433. Reinheitsquotient 433. D. Bestimmung des Aschengehaltes 435. E. Bestimmung des Invertzuckergehaltes 436. F. Bestimmung der Alkalität 437. G. Bestimmung der Farbe 438. 2. Absüßwässer etc. 439. 3. Ausgelaugte Schnitzel 440. 4. Preßschlamm, Scheideschlamm 441.

III. Dicksäfte, Sirupe 442

A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes 442. B. Bestimmung des Zuckergehaltes 442. Tabellen zur Berechnung der Inversionspolarisation 444. C. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes 446. D. Bestimmung des Aschengehaltes 446. E. Bestimmung des Invertzuckers 446. F. Bestimmung der Raffinose (auch neben Invertzucker) 446. G. Bestimmung der Farbe 449. H. Bestimmung der Alkalität 450.

IV. Füllmassen 450

A. Bestimmung der Trockensubstanz, bezw. des spezifischen Gewichtes 450. B. Bestimmung des Zuckergehaltes 451. C. Bestimmung der Raffinose 451. D. Bestimmung des Invertzuckers 451. E. Bestimmung des Wassergehaltes 452. F. Bestimmung des Aschengehaltes 452. G. Bestimmung der Alkalität 452. H. Bestimmung der Farbe 452. Bestimmung des Gehaltes an Krystallen 452.

V. Zucker (Rohzucker, raffinierter Zucker, Nachprodukte) . 453

A. Bestimmung des Zuckergehaltes 453. B. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes 453. C. Bestimmung des Aschengehaltes 453. D. Bestimmung des Invertzuckers 454. E. Bestimmung der Raffinose 454. F. Bestimmung der Farbe 454. G. Bestimmung der Alkalität 454. H. Prüfung auf schweflige Säure 456. I. Bestimmung des Gehaltes an Krystallen 457. K. Berechnung des Rendements 457.

VI. Melasse, Abläufe 458

A. Bestimmung des spezifischen Gewichts 458. B. Bestimmung des Zuckergehaltes 460. C. Bestimmung des Wasser- bezw. Nichtzuckergehaltes 461. D. Bestimmung des Aschengehaltes 461. E. Bestimmung des Invertzuckers 461. F. Bestimmung der Raffinose 462. G. Bestimmung der Farbe 462. H. Bestimmung der Alkalität 462.

VII. Produkte der Verarbeitung von Melasse 462

A. Kalksaccharat und dessen Abfalllauge 462. 1. Kalksaccharat 462. 2. Abfalllauge 462. B. Strontianit und Produkte des Strontianverfahrens 465. 1. Strontianit 465. 2. Glühmasse und

Seite

Rückstände 466. 3. Weißes Salz, braunes Salz, Schleudersalz und Saccharat 467. 4. Schlempekohle 468. C. Osmosewässer 470. D. Melassenfutter 471.

VIII. Hilfsstoffe 473

A. Knochenkohle 473. Scheiblers Kohlensäurebestimmungsapparat 474. B. Strontianit 477. C. Kalkstein 477. D. Scheidekalk 478. E. Wasser 478. F. Soda, Ätznatron, Salzsäure, Schwefelsäure 478. G. 1. Saturationsgase 478. 2. Kesselgase 480.

IX. Produkte der Rohrzuckerindustrie 481

Einfluß der Temperatur auf polarimetrische Bestimmungen 481. 1. Das Zuckerrohr 482. 2. Fabrikationsprodukte 484. Polarisation 485. Reinheitsquotient 487. Reduzierender Zucker 488. Tabelle zur Bestimmung des Invertzuckers 490. Spezialverfahren 493.

Stärke. Von Prof. Dr. C. von Eckenbrecher 494

A. Untersuchung des Rohmaterials 494

1. Bestimmung des Stärkemehls durch Auswaschen 495, 2. auf chemischem Wege 496. Inversion nach Baumert und Boden 496. 3. Bestimmung des Stärkewertes durch Ermittelung des spezifischen Gewichts (bei Kartoffeln) 498.

B. Untersuchung der Stärke 505

Mikroskopische Unterscheidung 507. Bestimmung des Wassergegehaltes 511, nach Scheibler 511, nach Saare 512, mit Blochs Fekulometer 514, nach Hoffmann 515. Prüfung auf Säure 515. Bestimmung der Klebfähigkeit 516. Verunreinigungen und Verfälschungen der Stärke 516.

C. Untersuchung der Abfallprodukte 517

Pülpe 517.

D. Untersuchung der Hilfsrohstoffe 518

Spiritus. Von Dr. A. Ebertz 519

I. Untersuchung des Wassers 519

II. Untersuchung der Rohmaterialien 520

A. Stärkemehlhaltige Stoffe. a) Bestimmung des Stärkemehls 520, durch Inversion mit Salzsäure 520, unter Anwendung von Diastase 521, unter Mitwirkung von Hochdruck nach Reinke 521. Vorbereitung der Materialien 522. b) Bestimmung sonstiger Bestandteile 523. B. Zuckerhaltige Rohmaterialien 523. 1. Zuckerrüben 523. 2. Melasse 523. Bestimmung des Zuckers 523, der Gärfähigkeit 524. C. Seltenere Rohstoffe 525.

III. Untersuchung der zur Malzbereitung dienenden Materialien (speziell der Gerste) und des Malzes 526

A. Getreide 526. B. Grünmalz 527. 1. Verflüssigende und ver-

Seite

zuckernde Kraft des Malzes 528. 2. Bestimmung der Säure 530. 3. Bestimmung des Wassers 531. C. Darrmalz 531.

IV. Untersuchung der Maischen 532

A. Verzuckerte (süße) Maische 532. a) Qualitative Prüfung mittels Jodlösung 532, auf unaufgeschlossene Stärke und Zerkleinerung des Materials 533. b) Quantitative Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke 533. Saccharometrische Prüfung 534. Bestimmung von Maltose und Dextrin 536. Bestimmung der Säure 537. B. Vergorene (reife) Maische 538. a) Qualitative Prüfung auf Diastase 538, mit dem Mikroskop 539. b) Quantitative Prüfung 539. Saccharometrische Prüfung auf den Vergärungsgrad 539. Bestimmung von Maltose und Dextrin 541, von Säure 542, von Alkohol 542. Trebergehalt 543. Stickstoffgehalt und Stickstoffumsatz 543. C. Vergorene Melassenmaischen 543.

V. Untersuchung des Hefenguts und der reifen Hefe 544

Mikroskopische Untersuchung 545. Hefezählung 545.

VI. Preßhefe 546

Reinheit 546. Stärkegehalt 547. Beimischung von Bierhefe 547. Gärkraft 548, nach Meißl 548, nach Hayduck 549.

VII. Untersuchung des Lutters und der Schlempe 550

VIII. Alkoholometrie 550

IX. Untersuchung des Rohspiritus und des rektifizierten Spiritus auf Reinheit 551

X. Untersuchung der Denaturierungsmittel 551

Holzgeist 551. Pyridinbasen 553. Tieröl 553. Terpentinöl, Äther, Schellacklösung, Kampfer, technisch reiner Methylalkohol 554. Benzol, Petroleumbenzin 555. Chloroform, Jodoform, Rizinusöl, Natronlauge, Lavendelöl 556. Rosmarinöl 557.

XI. Anleitung zur Prüfung des Fuselöls 557

XII. Methoden zur Bestimmung der Zuckerarten 558

Bereitung der Lösungen 558. 1. Bestimmung der Dextrose 559. 2. Bestimmung der Maltose 560. 3. Bestimmung des Invertzuckers nach Meißl 560. 4. Bestimmung der Lävulose 561.

Branntwein und Liköre. Von Dr. G. Schüle 562

Allgemeines 562. Probenahme 562. Sinnenprüfung 563. Bestimmung des spez. Gewichtes 563, des Alkohols 563, des Extraktes und der Asche 565, der freien Säuren 566. (Gesamtsäure 566. Bestimmung der einzelnen flüchtigen Säuren: Caprinsäure 566, Ameisensäure 566, Buttersäure 567, Blausäure 567). Bestimmung des Zuckers 568, gewichtsanalytisch 568, durch Polarisation 569, bei Gegenwart von Invertzucker 569. Dextrin 570. Bestimmung des Glyzerins 570. Künstliche Süßstoffe 571. Bestimmung des Fuselöls 571. Apparat von Röse 571. Destillation 572. Be-

Seite

stimmung des Alkohols im Destillat 572. Verdünnung des Branntweins auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprozent 573. Tabelle I dafür 574. Ausschütteln des verdünnten Branntweins mit Chloroform 574. Berechnung der Menge des Fuselöls 575. Tabelle II für Verdünnung des Branntweins 576. Einstellung des Chloroforms 578. Anreicherung des Fuselöls 579. Verfahren von Beckmann und Brüggemann 579. Bestimmung der Ester 580. Prüfung auf Aldehyd 580, auf Furfurol 580. Fremde Farbstoffe und schädliche Bitterstoffe 581. Nachweis von Bitterstoffen 582. Nachweis von Denaturierungsmitteln 582 (Pyridin 582, Methylalkohol 583), von renaturiertem Alkohol 584. Branntweinschärfen und Essenzen 584. Ätherische Öle 585. Untersuchung der einzelnen Branntweinsorten 585. Beurteilung 587.

Essig. Von Dr. G. Schüle 589
Allgemeines 589. Probenahme 589. Sinnenprüfung 590. Bestimmung der Gesamtsäure 590. Prüfung auf fremde Säuren 591. Qualitative Prüfung auf freie Mineralsäuren 591, auf fremde freie organische Säuren 591. Quantitative Bestimmung der Säuren 592. Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Alkohols 592, des Extraktes, der Mineralstoffe 593. Prüfung auf Schwermetalle, Aldehyd, scharfschmeckende Pflanzenstoffe, Konservierungsmittel 593. Farbstoffe, Weinstein, Kali und Phosphorsäure, Glyzerin, Dextrin, Proteinstoffe etc. 594. Ermittelung der Abstammung des Essigs 594. Beurteilung 595.

Essigessenz 596
Bestimmung der Essigsäure 596. Prüfung auf freie Mineralsäuren, Metalle, Empyreuma 596. Beurteilung 597.

Die Untersuchung des Weines. Von Prof. Dr. Karl Windisch 598
Vorbemerkung 599.

I. Die Untersuchung des Weines 599

A. Vorschriften für die Probenahme und Bemerkungen allgemeinen Inhalts 599
Trübungen des Weines 600.

B. Ausführung der Untersuchungen 601
a) Die vom Bundesrat vorgeschriebenen Untersuchungen 601. Bestimmung des spezifischen Gewichts 601, des Alkohols 601, des Gehaltes an Extraktstoffen 602, der Mineralbestandteile 605, der Schwefelsäure in Rotweinen 605, der freien Säuren (Gesamtsäure) 606, der flüchtigen Säuren 606, der nichtflüchtigen Säuren 607, des Glyzerins: a) in Weinen mit weniger als 2 g Zucker in 100 ccm 607, b) in zuckerreicheren Weinen 608, des Zuckers 609. Bestimmung des Invertzuckers 610, des Rohrzuckers 611. Polarisation 613. Nachweis des unreinen Stärkezuckers durch Polarisation 614. Nachweis

Seite

fremder Farbstoffe in Rotweinen 616. Teerfarbstoffe 616. Pflanzenfarbstoffe 617. Bestimmung der Gesamt-Weinsteinsäure 618, der freien Weinsteinsäure 619, des Weinsteins 619, der Schwefelsäure in Weißweinen 621, der schwefligen Säure 621, des Saccharins 623, der Salizylsäure 624. Nachweis von Gummi und Dextrin 624. Bestimmung des Gerbstoffs 625, des Chlors 626, der Phosphorsäure 626, der Salpetersäure 627, von Baryum, Strontium und Kupfer 628.

b) Untersuchungsverfahren, für welche der Bundesrat keine Vorschriften erlassen hat 628. Nachweis fremder Farbstoffe in Weißweinen (Karamel 628, Teerfarbstoffe 629). Bestimmung der Bernsteinsäure 629, der Milchsäure 630, der Äpfelsäure 633, der Zitronensäure 634, der flüchtigen Ester, einzelner Fettsäuren, der Aldehyde 636, der Dextrose und Lävulose in Mosten und Süßweinen 636. Nachweis von Mannit, Lakritzensaft, Dulcin 638, von Abrastol 639. Bestimmung des Stickstoffs 640. Nachweis und Bestimmung der Borsäure 640, von Fluorverbindungen 641, von Schwefelwasserstoff 642, von Kalk, Magnesia und anderen Mineralbestandteilen 643.

II. Beurteilung des Weines auf Grund der chemischen Untersuchung 643

A. Unter Zugrundelegung des Weingesetzes von 1901 644

Zusatz von Alkohol zum Wein 644. Gezuckerter Wein 645. Tresterwein (petiotisierter Wein) 649. Hefenwein 650. Rosinenwein 650. Zusatz von Saccharin etc. 650, von Säuren oder säurehaltigen Körpern 650, von Bukettstoffen 652, von Obstmost und Obstwein 653, von Gummi, Dextrin etc. 653, von Alaun und dergl., Baryum- und Strontiumverbindungen, Borsäure, Fluorverbindungen, Glyzerin 654, von Kermesbeeren, Magnesiumverbindungen, Salizylsäure 655, von Oxalsäure, unreinem Sprit, Stärkezucker, Teerfarbstoffen, Wismutverbindungen, Schwefelsäure 656.

B. Beurteilung des Weines außerhalb des Rahmens des Weingesetzes von 1901 657

Flüchtige Säuren 657. Schweflige Säure, Chlor bezw. Kochsalz 658. Phosphorsäure, Mannit, Abrastol, Konservierungsmittel, Farbstoffe 659. Stickstoffgehalt 659. Schwefelwasserstoff, Kalk, Kali, Natron 660.

C. Beurteilung der Süßweine 660

Anhang 663

Obst- und Beerenweine 663. Schaumweine 663. Alkoholtafel nach Windisch 664. Extrakttafel 665.

Bier. Von Prof. Dr. C. J. Lintner 668

Definition, Herstellung 668.

Seite

Rohmaterialien 669

Wasser 669. Hopfen 670. Sorten 670. Untersuchung 671. **Schwefelung 672.** Hopfengerbstoff 672. Hopfenharze 673. **Bitterstoffe 673.** Asche 674. Konservierungsmittel 674. Gerste 674. **Bestimmung** des Gewichtes 674. Sortierung 675. Keimfähigkeit **675.** Spelzengewicht, Mehligkeit, Wassergehalt, Stickstoff 676. **Stärkemehl** 677. Extraktgehalt 677. Mineralstoffe 677. Schwefelung **678.** Malz 678. Sorten 678. Mechanische Untersuchung **678.** Chemische Analyse 679. Extraktbestimmung, Saccharometertabelle nach Balling 681. Zuckergehalt 684. Farbe 685. Farbmalz 685. Betriebswürze 686.

Bier 686

Spezifisches Gewicht 686. Alkoholgehalt 686. Extraktgehalt 687. Vergärungsgrad 687. Maltose, Dextrin, Stickstoffgehalt, Säuren 688. Kohlensäurebestimmung 689. Asche, Farbe, Glyzerin 689. Konservierungsmittel. Schweflige Säure 689. Salizylsäure, Borsäure, Fluor 690. Verfälschung 690. Neutralisation 690. Hopfensurrogate, Zuckerkouleur 691. Süßholz 691. Süßstoffe 692 (Saccharin 692, Dulcin 692). Trübungen 693.

Anhang 693

Treber 693. Brauerpech 694.

Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe. Von Prof. Dr. C. Councler 698

Vorbemerkungen über Gerbstoffbestimmungen 698. Hautpulver 699.

A. Ältere Methoden der Gerbstoffbestimmung 700

I. Löwenthalsche Methode, verbessert durch von Schroeder 700. Prinzip 700. Chemikalien 701. Ausführung der Titrierung 701. Titerstellung der Chamäleonlösung 702. Gang der Gerbstoffanalyse 703. Extraktionsapparate 703. Apparat von v. Schroeder und Koch 703. Unsicherheit der Methode von Löwenthal 705. II. Aräometrische (Spindel-) Methode 706. III. Anhang. Bestimmung der Feuchtigkeit 707, der zuckerähnlichen Stoffe 707.

B. Neuestes vereinbartes, gewichtsanalytisches Verfahren der Gerbstoffbestimmung nach den Beschlüssen der internationalen Konferenz der Chemiker für Lederindustrie 708

I. Probenahme 708. II. Vorbereitung der Proben für die Analyse 709. III. Herstellung des Auszuges 710. Auflösung von Extrakten 711. Filtrierkerzen 711. Ausziehen fester Gerbmaterialien (Rinden u. s. w.) 713. IV. Bestimmung der „Gerbenden Stoffe“ und „Nichtgerbstoffe“ u. s. w. 714. **1. Gesamtlösliches 714.** 2. Nichtgerbstoffe 714. Procters Glockenfilter 715. Amerikanische Schüttelmethode 716. 3. Hautpulver **717.** 4. Feuchtigkeit 718. 5. Analysenbericht 718.

Seite

Leder. Von Dr. Johannes Paeßler 719

I. Hilfsstoffe der Gerberei 719

Wasser 719. Ätzkalk 720. Schwefelnatrium 720. Schwefelarsenverbindungen 721.

II. Gerbmaterialien und Gerbeextrakte 721

Extrakte 721. Talg (Unschlitt) 722. Japantalg (Fischtalg) 722. Tran 722. Seelöwentran 726. Vaselinöle, Mineralöle 726. Moëllon, Degras 726. Alaun und schwefelsaure Tonerde 731. Konservierte Eidotter (Faßeier) 731.

III. Kontrolle beim Gerbereibetriebe 732

Brühenmesser 732. Gerbstoffbestimmung in Brühen 733. Säurebestimmung in Gerbebrühen 733 (1. nach Procter 734, 2. nach Kohnstein und Simand 734, 3. nach Koch 735, 4. nach Simand 736).

IV. Untersuchung von Leder 737

Probenahme 737. Untersuchung des lohgaren Leders 738. Bestimmung des Wassers 738, der Asche 739, des Fettgehaltes 739, des Auswaschverlustes 739, der Hautsubstanz und des gebundenen Gerbstoffs 740, des Zuckers 742, von Schwefelsäure und Kalk 743, des spezifischen Gewichtes 745. Art der Gerbung 745. Prüfung auf Durchgerbung (Essigsäureprobe) 745, auf Haltbarkeit 746, auf Wasseraufnahme 746. Sämischleder 747. Chromgares Leder 747. Bestimmung von Wasser 747, von Asche 747, von Chromoxyd 747, von Tonerde 748, von Schwefelsäure und Alkalien 748, von Chlor 748, des Fettes und des freien Schwefels 749, der Hautsubstanz 749.

Papier. Von Prof. W. Herzberg 750

Bestimmung des Aschengehaltes 750. Aschenwage von Reimann 750. Mikroskopische Prüfung der im Papier enthaltenen Faserstoffe 751. Vorbereitung des Papiers 752. Holzschliff 753. Jute, Holzzellulose, Strohzellulose, Espartozellulose, Leinen 754. Hanf, Baumwolle 755. Beurteilung des Verholzungsgrades der Zellulose 756. Verfahren nach Dr. Klemm 756. Makroskopische Bestimmung des Holzschliffes 757. Bestimmung der Leimfestigkeit 758. Vergilbung 759. Literatur 760. Papierprüfungsanstalten 761.

Tinte. Von Direktor Oswald Schluttig 762

I. Übersicht 762

Tintensorten 762. 1. Übersicht nach der Beschaffenheit 763. A. Die Tinte ist eine Suspension 763. B. Die Tinte ist eine Trübung 763. 2. Übersicht nach dem Zwecke 765. A. Tinten, deren Schriftzüge nicht vervielfältigt werden sollen 765. B. Kopiertinten 765. Normaltinten. Grundsätze für

Seite

amtliche Tintenprüfung 766. Klassifizierung 766. Verwendungsart 767. Vorschriften bei Ausschreibungen 767. Jetzige Eisengallustinten 768. Bestandteile 768. Chemische Ursache des Nachdunkelns 769.

II. Prüfung 771

1. Qualitative Untersuchung 771. Streifenmethode 772. Diagnostische Reaktionen 775. 2. Prüfung der Normaltinten 783. A. Tinten der Klasse I oder Eisengallustinten 783. 1. Prüfung auf Schwarzwerden oder Nachdunkeln der Schriftzüge 783. 2. Prüfung auf Haltbarkeit im Glase 787. 3. Prüfung auf Leichtflüssigkeit, Durchschlagkraft und Klebrigkeit 790. B. Tinten der Klasse II 791. 3. Prüfung auf Kopierfähigkeit von Tinten 791. 4. Identitätsnachweis 792. 5. Tinten-Normalien 793.

Organische Präparate. Von Dr. J. Meßner 794

Acetaldehyd 794. Acetanilid 796. Aceton 797. Ameisensäure 798. Amylacetat 799. Amylnitrit 800. Äthyläther 801. Äthylbromid 803. Äthylbutyrat 804. Atropin 806. Atropinsulfat 806. Benzaldehyd 807. Benzoësäure 810. Brenzkatechin 812. Bromoform 813. Chinin 813. Chininsulfat III 814. Chininhydrochlorid 816. Chloralhydrat 817. Chloroform 818. Essigäther 819. Essigsäure 820. Technisches Calciumacetat 821. Volumgewicht der Essigsäure 822. Formaldehyd 824. Gallussäure 825. Gelatine 826. Hydrochinon 827. Jodoform 828. Kampfer 829. Kaseïn 830. Kokainhydrochlorid 831. Methylalkohol (Holzgeist) 832. Milchsäure 835. Morphin 837. α-Naphthol 839. β-Naphthol 839. Oxalsäure 840. Paraldehyd 841. Phenacetin 842. Phtalsäure 843. Pyrogallol 844. Resorcin 845. Saccharin 846. Salizylsäure 848. Salol 850. Santonin 850. Schwefelkohlenstoff 851. Strychnin 851. Strychninnitrat 852. Sulfanilsäure 852. Sulfonal 853. Tannin 854. Traubenzucker 855. Thymol 857. Vanillin 858. Zimtsäure 860. Zitronensäure 860.

Die Weinsäureindustrie. Von Dr. Hermann Rasch 862

Rohmaterialien 862. A. Untersuchung der Rohmaterialien 863. 1. Bitartratbestimmung 864. 2. Gesamtweinsäurebestimmung 865. 3. Andere Bestimmungen 869. B. Betriebskontrolle 870. C. Endprodukte 872. Weinsäure, Weinstein, Seignettesalz 872. Brechweinstein 873. Neutrales Kaliumtartrat etc. 873.

Die Zitronensäurefabrikation. Von Dr. Hermann Rasch 874

I. Rohmaterial. Zitronensaft 874. II. Betriebskontrolle 876. III. Endprodukte 876.

Seite

Organische Farbstoffe. Von Prof. Dr. R. Gnehm 878

I. Künstliche organische Farbstoffe 878

Erste Abteilung. Die in der Teerfarbenfabrikation zur Verwendung kommenden Rohprodukte und Halbfabrikate 878

A. Rohprodukte aus dem Steinkohlenteer 878

1. Benzol 878. 2. Toluol 881. 3. Xylol 881. 4. Naphthalin 882. 5. Anthracen 882. 6. Nitrobenzol 883. 7. Nitrotoluol 884. 8. Nitronaphthalin 885. 9. Dinitrobenzol 885. 10. Dinitrotoluol 885. 11. Anilinöl 886. a) Anilin 886. b) Toluidin 888. c) Xylidin 889. Technische Anilinöle 890. Blauanilin 892. Rotanilin 894. Bestimmung von Anilin in Gegenwart kleiner Mengen von Toluidin und umgekehrt 897. Fuchsinéchappés 899. Technische Toluidine 899. Paratoluidin neben Orthotoluidin 900. 12. Xylidin 903. 13. Pseudocumidin 903. 14. Methylanilin 904. 15. Äthylanilin 907. 16. Diphenylamin 909. 17. Methyldiphenylamin 909. 18. Naphthylamin 910. 19. Naphthylphenylamin 912. 20. Phenylendiamin 912. 21. Benzidin, Tolidin, Dianisidin 913. 22. Nitranilin 915. 23. Phenol (Karbolsäure) 916. 24. Kresol 916. 25. Naphthole 917. 26. Resorcin 920. 27. Sulfanilsäure 921. 28. Naphthionsäure 922. 29. Benzylchlorid 925. 30. Benzalchlorid (Benzylenchlorid) 926. 31. Benzotrichlorid (Phenylchloroform) 926. 32. Benzaldehyd (Bittermandelöl) 926. 33. Benzoësäure 927. 34. Salizylsäure 928. 35. Gallussäure 928. Tannin 929. 36. Phtalsäure und Phtalsäureanhydrid 929. 37. Anthrachinon 930.

B. Sonstige Rohprodukte 931

1. Methylalkohol 931. 2. Chlormethyl 932. 3. Brommethyl 932. 4. Jodmethyl 932. 5. Bromäthyl 933. 6. Jodäthyl 933. 7. Essigsäure 933. Tabelle der Erstarrungspunkte 933. 8. Oxalsäure 935. 9. Formaldehyd 935. Eigenschaften 935. Qualitative Reaktionen auf Formaldehyd 936. Quantitative Bestimmung wäßriger Formaldehydlösungen 938. Bestimmung von Methylalkohol in Formaldehyd 948. 10. Phosgen 953. 11. Jod 954. 12. Brom 954. 13. Wasserstoffsuperoxyd 955. 14. Zinkstaub 955. 15. Chlorzink 957. 16. Eisenchlorid 958. 17. Bleisuperoxyd 958. 18. Zinnchlorür (Zinnsalz) 959. 19. Zinnchlorid 960. 20. Arsensäure 961. 21. Rauchende Schwefelsäure 962. 22. Phosphoroxychlorid 962. 23. Ammoniakflüssigkeit 963. 24. Natriumnitrit 963. 25. Kaliumbichromat 965. 26. Natriumbichromat 965. 27. Schwefelnatrium 965. 28. Wasserglas 966.

Zweite Abteilung. Die Farbstoffe 969

Allgemeines 969. Art der Untersuchungen 969. Beschaffenheit der Farbstoffe 969. Art der Fixierung der Farbstoffe 970. Qualitative orientierende Prüfung 971. Probefärben 972. Einrichtungen dafür 972. Regeln für die Ausführung vergleichender

Seite

Färbeversuche 973. Material für Färbungen 975. Ausführung der Probefärbung 975. Ausfärbungen auf Seide 978, auf Wolle 979, auf Baumwolle 980. Beizen mit Tonerde 980, mit Chrom 980. Druckversuche 981. Echtheitsproben 982. Wasserechtheit 982. Seifen- bezw. Waschechtheit 983. Walkechtheit 984. Alkaliechtheit 984. Bleichechtheit 985. Reibechtheit 985. Schweißechtheit 985. Bügelechtheit 986. Dekatierechtheit 986. Lichtechtheit 986. Kolorimetrie 988.

Zusammenstellung der wichtigeren Handelsfarbstoffe 989

I. Nitrokörper 989

Pikrinsäure 989. Martiusgelb 989. Naphtholgelb S 990. Aurantia 990.

II. Azofarbstoffe 991

Allgemeines 991. Bestimmungsmethoden 991. 1. Amidoazoverbindungen. Amidoazobenzol 992. Chrysoidin 992. Vesuvin 992. Säuregelb 993. Diphenylaminorange 993. Azogelb, Orange III, Orseilleersatz V, Apollorot 994. Wollviolett S 995. 2. Oxyazoverbindungen. Tropäolin Y, Tropäolin O, Phenoflavin, Neuphosphin 995. Tanninorange, Orange I, Orange II 996. Azarin, Croceinorange, Echtrot, Brillantechtrot, Litholrot, Azorubin S 997, Crocein 3 B X, Brillantscharlach, Eosamin B, Guinea-Karmin B 998. Ponceau G, R etc., Palatinscharlach, Coccinin, Phenetolrot, Bordeaux, Amaranth, Orange G, Neu-Coccein, Wollscharlach, Azobordeaux, Azocochenille 999. Ponceau 6 R, Brillantsulfonrot, Echtsulfonviolett 1000. 3. Azofarbstoffe aus Karbonsäuren. Alizaringelb GG und R 1000. Prager Alizaringelb G, Persischgelb, Flavazol, Chromgelb GG, Beizengelb, Crumpsall Yellow, Diamantgelb G 1001. Anthracengelb, Grenat en pâte, Alizaringelb 1002. 4. Dioxynaphthalinfarbstoffe. Azofuchsine, Azosäureviolett, Rot G und R für Seide, Azosäurekarmin R 1003. Roxamin, Chromazonrot und -blau, Chromotropfarben, Viktoriaviolett, Azosäureblau B, Diamantschwarz PV 1004. 5. Amidonaphtholfarbstoffe. Lanacylfarben, Lanafuchsin 1005. 6. Tetrazofarbstoffe. Biebricher Scharlach 1005. Crocein-Scharlach 3 B 1006. Tuchrot, Walkorange, Azoschwarz 1007. Patentschwarz, Chrompatentschwarz, Diaminogenschwarz und -blau 1008. Azosäureschwarz, Schwarz für Wolle, Nerolschwarz, Wollschwarz, Halbwollschwarz 1009. Diamantschwarz, Dianilschwarz, Kupferblau, Kupferschwarz, Toluylenschwarz, Halbwollschwarz B und T, Palatinschwarz IV B, Janusfarben 1010. 7. Tetrazofarbstoffe aus Benzidin und seinen Analogen. Chrysamin, Chrysophenin 1011. Pyraminorange, Weitere braune bis gelbe Baumwollfarbstoffe 1012. Kongorot, Benzopurpurin, Deltapurpurin, Diaminrot 1013. Anthracenrot, Salicinrot, St. Denis-Rot, Andere rote Baumwollfarben 1014. Benzorot, Braun S D P, Kongo-Korinth, Benzoazurin, Diaminblau, Diaminreinblau 1016. Trisulfonviolett,

Seite

Trisulfonblau 1017. Diaminschwarz, Andere violette, blaue, schwarze Baumwollfarben 1018. Sambesi-Indigoblau, Rosanthrene, Sulfonazurin, Sulfonsäureblau 1020. 8. Polyazofarbstoffe. Benzoschwarzblau 1020. Benzoschwarz, Direktschwarz, Chloraminschwarz, Benzograu, Benzoindigblau 1021. Toledoblau, Acetylenblau, Indigenblau, Direktindonblau 1022. Melogenblau, Chloraminblau, Azokorinth, Diaminbronze 1023. Benzolive, Diphenylgelb, Diphenylcitronin, Mekonggelb, Chrombenzobraun 1024. Trisulfonbraun, Oxydiaminorange, Diamingrün, Benzodunkelgrün 1025. Chloramingrün, Polyphenylschwarz, Direkttiefschwarz 1026. Direktblauschwarz, Plutoschwarz, Karbidschwarz, Ebenschwarz 1027. Dunkelblau, Diazoblau, Kolumbiaschwarz, Toluylenbraun etc. 1028. Azofarbstoffe, welche sich für das Zweibadverfahren eignen 1029. Diaminnitrazolbraun, Benzonitrolbraun 1029. 8. Azoxystilbenfarbstoffe. Sonnengelb 1030.

III. Thiazolfarbstoffe 1030
Primulin 1030. Chromin, Thioflavin 1031. Chloramingelb, Oxyphenin, Chloraminorange, Mimosa, Thiazolgelb (Claytongelb), Oriolgelb 1032. Alkalibraun etc., Thiamingelb, Nitrophenin, Kurkuphenin, Dianilgelb 1033. Erika, Salmrot, Geranin, Atlasrot etc. 1034.

IV. Pyrazolonfarbstoffe 1030
Tartrazin, Hydrazingelb etc. 1034.

V. Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe 1035
1. Diphenylmethanfarbstoffe. Auramin, Pyronin 1035. 2. Triphenylmethanfarbstoffe. Malachitgrün 1035. Brillantgrün, Neusolidgrün, Setocyanin 1036. Setoglaucin, Lichtgrün, Guineagrün, Patentblau 1037. Neupatentblau, Cyanol, Erioglaucin 1038. Echtgrün, Chromgrün, Chromviolett, Ketonblau, Azogrün, Rosanilin 1039. Fuchsin, Neufuchsin, Säurefuchsin, Methylviolett 1041. Benzylviolett, Krystallviolett, Athylviolett, Hofmanns Violett, Methylgrün 1042. Rotviolett, Säureviolett, Formylviolett, Alkaliviolett 1043. Echtwollblau, Neublau, Eriocyanin, Anilinblau 1044. Spritblau, Alkaliblau 1045. Wasserblau, Diphenylaminblau 1046. Helvetiablau 1047. 3. Diphenylnaphthylmethanfarbstoffe 1047. Viktoriablau, Säureblau 1047. Säureviolett, Wollgrün 1048. Naphthalingrün, Brillantwalkgrün 1049. 4. Rosolsäurefarbstoffe. Gelbes Korallin, Aurin 1049. Rotes Korallin, Chromviolett 1050. 5. Phtaleine. Aurotin, Fluorescein 1050. Chrysolin, Eosin 1051. Spriteosin, Dinitrodibromfluorescein, Tetrajodfluorescein 1052. Phloxin, Cyanosin, Rose bengale, Cyklamin, Rhodamin 1053. Solidsäureeosin, Violamin, Gallein, Cörulein 1054.

VI. Oxychinone und Chinonoxime 1055
1. Anthracenfarbstoffe 1055. Alizarin 1055. Anthrapurpurin

Seite

1057. • Flavopurpurin 1057. Purpurin 1058. Anthragallol 1059. Alizarinorange 1059. Alizaringelb, -marron, -orange, -rot, -bordeaux, -cyanin 1060. Alizarinviridin, -cyaningrün, -cyanschwarz, -reinblau 1061. Alizarinsaphirol, -irisol, -astrol, Anthracenblau, Säurealizarinblau und -grün 1062. Alizarinblau, Alizaringrün 1063. Alizarinindigblau, -schwarz, Indanthren 1064. 2. Naphthalinfarbstoffe. Naphthazarin, Alizarindunkelgrün, Echtschwarz 1065. 3. Chinonoxime. Dinitroresorcin 1065. Gambin, Elsässergrün, Naphtholgrün 1066.

VII. Chinonimidfarbstoffe 1066

1. Indophenol 1066. 2. Thiazine. Methylenblau 1067. Gentianin, Äthylenblau etc., Thiokarmin, Indochromogen, Indochromin 1068. Methylengrün 1069. 3. Oxazime und Oxazone. Capriblau, Brillantkresylblau 1069. Meldolablau, Muscarin, Nilblau, Neumethylenblau, Metaminblau 1070. Fluoreszierendes Blau, Alizaringrün, Gallocyanin, Prune 1071. Delphinblau, Gallaminblau, Correin, Cölestinblau, Phenocyanin 1072. Gallazin, Gallanilgrün Indalizarin 1073.

VIII. Azinfarbstoffe 1073

1. Eurhodine. Neutralviolett, Neutralrot 1073. 2. Safranine. Safranin, Fuchsia etc., Seidengrau 1074. Indoin, Naphthindon etc., Mauvein, Indazin 1075. Magdalarot, Walkblau, Baslerblau, Azogrün etc. 1076. 3. Aposafranine. Indulinscharlach, Azokarmin, Diphenylblau 1077. 4. Induline 1077. Paraphenylenblau, Toluylenblau 1078. 5. Chinoxalinfarbstoffe. Flavindulin 1079.

IX. Chinolinfarbstoffe 1079

Cyanin, Chinolinrot, Flavanilin, Chinolingelb 1079.

X. Akridinfarbstoffe 1079

Akridingelb, Akridinorange 1079. Benzoflavin, Phosphin 1080. Ledergelb, Grenadin, Rheonin 1081.

XI. Oxyketonfarbstoffe 1081

Gallacetophenon, Alizaringelb, Galloflavin 1081. Resoflavin 1082.

XII. Indigofarbstoffe 1082

Propiolsäure, Indigosalz, Indophor, Indigorein 1082.

XIII. Schwefelfarbstoffe (Sulfinfarben) 1083

Cachou de Laval, Noir Vidal, Thiokatechin 1083. Italienischgelb, Thionalbraun, Thionschwarz und -grün, Melanogenblau, Kryogenbraun und -blau 1084. Solidgrau, Sulfoschwarz, Immedialblau, -schwarz etc., Katigenbraun 1085. Eclipsblau etc., Anthrachinonschwarz 1086.

Allgemeiner Gang für die chemische Untersuchung von Farbstoffen 1087

Tabellen über die wichtigsten Reaktionen der im Handel vorkommenden Farbstoffe 1090

Seite

Schwarze, violette und blaue Farben 1090. Gelbe und orange Farben 1116. Grüne Farben 1124. Rote Farben 1126. Braune Farben 1140. Reaktionen von Schwefelfarbstoffen 1146. Untersuchung von schwarzgefärbter Baumwolle 1147.

Spektroskopische Untersuchung der Farbstoffe 1148
Spektroskope 1148. Fraunhofersche Linien 1148. Spektroskopische Methode von Formánek 1149. Photoskopie von Heermann 1152.

II. In der Natur vorkommende organische Farbstoffe 1155

1. Blaue Farben 1155
Indigo 1155. Handelssorten 1155. 1. Asiatischer Indigo 1155. 2. Afrikanischer Indigo 1156. 3. Amerikanischer Indigo 1157. Bestandteile des Indigos 1157. Indigblau 1157. Indigopräparate 1158. Indigkarmin 1158. Indigopurpur und -violett 1159. Wertprüfung des Indigos 1159, durch Probefärben 1160. Kolorimetrische Prüfung 1162. Indigotinbestimmung 1164. Extraktionsmethode 1165. Bestimmung des Indigos in Substanz auf der Faser 1166. Analyse von synthetischem Indigo 1167. Reduktions-(Küpen-)Methoden 1168. Zinkküpe 1169. Hydrosulfitküpe nach Rawson 1169. Vanadinküpe 1170. Hydrosulfitküpe nach Wangerin und Vorländer 1172. Oxydationsmethoden 1176. Permanganatmethoden 1176. Kritik dieser Methoden 1179. Chlorprobe 1182. Wertbestimmung der Hydrosulfitlösung 1182. Bestimmung des Indigos auf der Faser 1182. Erkennung von Untersätzen von Blau- oder Sandelholz 1184. Nachweis von Indigo auf Wolle 1185. Blauholz 1185. Blauholzextrakt und Farbholzextrakte überhaupt 1186. Wertbestimmung 1187. Verfälschungen 1190. Präparate aus Blauholz oder Blauholzextrakt: Hematine, Indigoersatz, Direktschwarz 1192. Neudruckschwarz 1194. Allgemeines über Wertbestimmung der Farbholzextrakte 1194. Orseillepräparate 1197. Herkunft 1197. Bestimmung des Gehaltes an Flechtensäuren 1197. Orseille im Teig, Orseilleextrakt, Französischer Purpur 1198. Persio 1199. Wertbestimmung 1199. Verfälschungen 1200.

2. Gelbe Farben 1201
Quercitron 1201. Flavin, Quercetin 1202. Gelbholz 1203. Morin 1203. Santiago-Neugelb 1204. Patentfustin 1204. Wau 1204. Gelbbeeren (Kreuzbeeren) 1204. Orlean 1205. Schüttgelb 1205.

3. Rote Farben 1206
Cochenille 1206. Kuchencochenille 1206. Karminlack 1207. Karmin 1207. Cochenille ammoniacale 1207. Verfälschungen der Cochenille 1207. Wertbestimmung der Cochenille 1207. Lac-Dye 1210. Rotholz (Brasilienholz) 1210. Krapp 1212. Safflor

Seite

1212. Drachenblut, Katechu, Gambir, Präpariertes Katechu 1213. Kino 1214. Kastanienextrakt 1214.

Prüfung der Gespinstfasern und der Appreturmittel. Von Prof. Dr. R. Gnehm 1215

I. Die bei der Prüfung der Gespinstfasern angewendeten wichtigeren Reagentien und Operationen 1215

Jodlösung und Schwefelsäuremischung 1215. Chlorzinkjod 1216. Reagentien auf verholzte Fasern 1216. Kupferoxydammoniak 1217. Ammoniakalische Nickellösung 1217. Schulzesches Gemisch zur Trennung von Faserbündeln 1218. Herstellung von dünnen Querschnitten 1218.

II. Chemische Prüfung der Gespinstfasern 1219

Tabellen von Herzfeld über das Verhalten der Fasern gegen Reagentien 1219. A. Unterscheidung der tierischen von der vegetabilischen Faser 1221. B. Unterscheidung einzelner Fasern voneinander 1223. 1. Wolle von Seide 1223. 2. Baumwolle von Leinenfaser 1223. 3. Jute von Leinen und Hanf 1225. Pinchons Untersuchungstabelle für alle Textilfasern 1226. 4. Quantitative Trennung von Baumwolle und Wolle 1227. 5. Quantitative Trennung von Seide, Wolle und Baumwolle 1227. C. Untersuchung von beschwerter Seide 1228. Quantitative Chargenbestimmung für Schwarz 1234. Bestimmung des Décreusage der Seide 1235. D. Die Prüfung der Kunstwolle 1236.

III. Mikroskopische Prüfung der Gespinstfasern 1237

IV. Seidenbaumwolle und künstliche Seide 1239

Seidenbaumwolle (mercerisierte Baumwolle) 1239. Künstliche Seide. Chardonnetseide, Lehnerseide 1240. Pauly-Seide (Glanzstoff) 1241. Übersicht der zur Unterscheidung von Natur- und Kunstseide dienenden Reaktionen 1242. Vanduraseide 1244.

***Untersuchung* der Appreturmittel** 1244

Namenregister 1249

Sachregister 1265

Mineralöle.

(Rohpetroleum, Benzin, Leuchtöl, Braunkohlenteer, Asphalt, Paraffin u. s. w.)

Von

Prof. Dr. D. Holde,

Abteil.-Vorsteher am Kgl. Materialprüfungsamt zu Gr.-Lichterfelde W.

Literaturmaterial.

	Abkürzung im Text
R. Benedikt und F. Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 1887, 1903, Verl. J. Springer, Berlin	Benedikt-Ulzer
J. Lewkowitsch, Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes, 1904, Verlag Macmillan & Co., London	Lewkowitsch, Analysis
Mitteilungen a. d. Kgl. Materialprüfungsamt (Abteilung 6 für Ölprüfung), Verl. J. Springer, Berlin	Mitteilungen
R. A. Wischin, Die Naphthene, 1901 . . .	Wischin, Naphthene
C. Engler, Die deutschen Erdöle, Verhandl. des Vereins für Gewerbefleiß, 1887	Engler, Gewerbefleiß
G. Krämer u. Böttcher, Die deutschen Erdöle und deren Verbreitung, Verhandl. des Vereins für Gewerbefleiß, 1887	Krämer u. Böttcher, Gewerbefleiß
Scheithauer, Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schwelkohle etc., 1895, Verl. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig	Scheithauer, Mineralöle
Veith, Industrie der Mineralöle, 1892 . . .	Veith, Mineralöle
Aisinman, Taschenbuch für die Mineralöl-Industrie. Verl. J. Springer, Berlin.	
Muspratt, Technische Chemie, Bd. 19:	
1. Scheithauer, Mineralöle und Paraffin .	Muspratt-Scheithauer
2. C. Engler u. H. Kast, Petroleum . . .	Muspratt-Engler u. Kast

	Abkürzung im Text
Berlinerblau, Erdwachs, Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig	Berlinerblau, Erdwachs
Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten (Handbuch der Chem. Technologie v. Bolley)	Höfer, Erdöl
Holde, Untersuchung der Schmiermittel u. s. w., Verlag J. Springer, Berlin	Holde, Schmiermittel
Beschlüsse der Kommission 9 (Mineralöle u. s. w. betreffend) des Deutschen Verbandes für die Materialprüfung der Technik	Verbands-Beschlüsse
Vorschriften der russischen Regierung nach Einvernehmen mit der kaiserl. Russ. Techn. Gesellsch. in Baku, betreffend Nomenklatur und Prüfung von russischen Erdölprodukten . .	Russische Vorschriften
Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie	Chem. Revue
Hippolyt Köhler, Chemie u. Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte, 1904	Hippol. Köhler, Asphalt.
Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft	Ber.
Zeitschrift für angewandte Chemie . . .	Angew. Chemie
- des Vereins deutscher Ingenieure	Ztschr. Ver. d. Ing.
- für analytische Chemie	Analyt. Chemie
Dinglers Polytechn. Journal	Dinglers Journ.
Chemiker-Zeitung, Köthen	Chem.-Ztg.

Abkürzungen technischer Ausdrücke.

Spez. Zähigkeit nach Engler bestimmt (Viskosität, Flüssigkeitsgrad)	= fe
Erstarrungspunkt	= ep
Siedepunkt	= Kp
Schmelzpunkt	= Schm.
Tropfpunkt	= Tr
Flammpunkt (= Entflammungspunkt) . .	= fp
Brennpunkt (= Entzündungspunkt) . . .	= zp
Brechungskoeffizient	= Br
Ausdehnungskoeffizient	= α

Alle Temperaturen sind in Celsius-Grad ausgedrückt.

Die spez. Gewichte sind, wenn keine anderen Angaben gemacht werden, bei + 15°, bezogen auf Wasser von + 4° angegeben.

Nomenklatur der Derivate des russischen Erdöls.

Die nachfolgende Nomenklatur, neuerdings aufgestellt von der russischen Regierung nach Einvernehmen mit der Kaiserlich Technischen Gesellschaft in Baku, sei dem Kapitel „Mineralöle u. s. w." vorangeschickt, weil sie, wenn auch nur für russische Erdölprodukte gültig und in einzelnen Punkten auf die dortigen Handelsbedürfnisse zugeschnitten, dennoch eine wertvolle Unterlage für manche andere Fälle ist.

1. Rohpetroleum, wenn fp 70° nicht übersteigt. Liegt fp darüber hinaus, so ist es in die Kategorie 20 (Heizöle) einzureihen[1]).

Leichte Derivate:

2. Petroleumäther und Rigolen, spez. Gew. unter 0,700, destillieren bis 80°;

3. Leichtes Benzin, spez. Gew. 0,700 bis 0,717, enthaltend bis zu 5 Proz. bei einer Temperatur von über 100° C. destillierender Substanzen;

4. Schweres Benzin, spez. Gew. 0,717 bis 0,730, destilliert bei einer Temperatur bis zu 100°, enthält weniger (?) als 5 Proz. Substanzen, die über 100° destillieren;

5. Ligroin, spez. Gew. 0,730 bis 0,750;

6. Putzöl, spez. Gew. 0,750 bis 0,770.

Lampenöle:

7. Meteor, spez. Gew. 0,806 bis 0,810, fp 28° und darüber (Apparat Abel-Pensky), Farbe 1 bis 2;

8. Testefas, spez. Gew. 0,820 bis 0,823, fp 38° und darüber, Farbe 1 bis 2;

9. Kerosin, spez. Gew. 0,815 bis 0,826, fp 28° und darüber, Farbe 2,5;

10. Astralin, spez. Gew. 0,823 bis 0,835, fp 40 bis 45°, Farbe 2,5;

11. Pyronaphtha, spez. Gew. 0,855 bis 0,865, fp bis 98° und darüber, gefärbt;

---

[1]) In Deutschland würde z. B. ein Rohöl, welches wie z. B. schweres Wietzer Rohöl fp über 70° hat, zur Zeit niemals als Heizöl benutzt werden, weil es gegenüber den hier gebrauchten festen Brennstoffen viel zu wertvoll ist; es würde also nicht in Kategorie 20 (Heizöle), sondern in Kategorie 1 fallen.

12. Gasöl, spez. Gew. 0,865 bis 0,885, fp 98°;

13. Solaröl, lichtes, spez. Gew. 0,885 bis 0,895, fp 138° (Pensky-Martens).

Schmieröle:

14. Vaselinöl, spez. Gew. 0,885 bis 0,895, fp 130°.

15. Spindelschmieröl, spez. Gew. 0,895 bis 0,900, fp 150 bis 185°, fe Engler bei + 50° 2,4 bis 2,9;

16. Maschinenschmieröl, spez. Gew. 0,905 bis 0,910, fp 185 bis 215°, fe 6 bis 7,5 bei + 50°, gefriert bei — 10°;

17. Zylinderschmieröl, spez. Gew. 0,911 bis 0,920, fp 210 bis 245°, fe 12,5 bei 50°, gefriert bei 5°;

18. Viskosin (Valvolin), spez. Gew. von 0,925 bis 0,935, fp 290 bis 310°, fe bei 100° C. = 5;

19. Mazut zur Ölfabrikation, spez. Gew. 0,908 bis 0,916, fp 160° und darüber, fe bei 50° 6 bis 10.

Heizstoffe:

20. Mazut, als Rückstand des Petroleums gesammelt, spez. Gew. 0,895 bis 0,935 und darüber, fp bei 270° und darüber.

Rohpetroleum, Petroleum, Mineralöle, Paraffin, Asphalt und Braunkohlenteer.

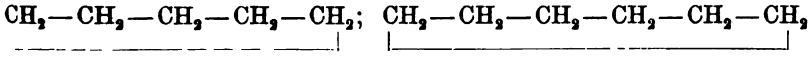
A. Rohpetroleum.

Das der Erde entquillende Rohpetroleum ist gewöhnlich dunkel, bräunlich bis schwarz gefärbt, vereinzelt kommen auch hellere Arten (hellgelb bis rötlichbraun) vor. Die in Deutschland gewonnenen Rohöle sind tiefbraunschwarz und verhältnismäßig dickflüssig; die im Elsaß gewonnenen eignen sich zur Herstellung von Benzin, Leuchtöl, leicht erstarrenden Schmierölen, Putzölen, Gasölen und Asphalt; in neuerer Zeit wird auch aus ihnen Paraffin gewonnen. Die hannoverschen, hauptsächlich die schweren Wietzer Öle eignen sich zur Herstellung von Schmierölen, während Paraffin aus ihnen nicht zu gewinnen ist. Wie russisches Rohöl, das Hauptrohmaterial für die Gewinnung der leichteren und schwereren Maschinenöle, so enthalten auch die allerdings weit asphaltreicheren Wietzer Öle nur minimale Mengen Benzin. Das amerikanische und gewisse Provenienzen galizisches und rumänisches Rohöl bilden das Hauptmaterial

für die Herstellung von gutem Kerzenparaffin aus Erdöl, von Leuchtpetroleum und für Petroleumbenzin. Die aus diesen Rohölen hergestellten Schmieröle haben im allgemeinen einen höheren (nahe bei 0° liegenden) Erstarrungspunkt als russische Öle. Einige galizische Öle, z. B. dasjenige von Grosno, liefern ebenfalls bei tiefliegendem Erstarrungspunkt, guter Viskosität und hohem Flammpunkt beliebte Schmieröle für Maschinen, Eisenbahnwagen etc. Für Dampfzylinderschmierung haben sich die sehr schwerflüssigen oder salbenartigen amerikanischen Zylinderöle in erster Linie bewährt (siehe „Mineralschmieröle" S. 80 ff.). Aus Rohpetroleum werden ferner Motorentreiböle, Transformatorenöle, Asphalt, Elektrodenkoke u. s. w. gewonnen.

I. Chemische Zusammensetzung.

Die rohen Erdöle sämtlicher Länder bestehen — im Gegensatz zum Steinkohlenteer — vorwiegend aus verschieden hoch siedenden Kohlenwasserstoffen nicht aromatischer Natur, welche sich zum größeren Teil nicht in konz. Schwefelsäure als Sulfosäure lösen. In geringer Menge finden sich allerdings auch aromatische Kohlenwasserstoffe — Benzol und höhere Homologe — in verschiedenen Erdölen. Die chemische Natur der viskosen Schmierölanteile der Rohpetrole ist noch unaufgeklärt. Die übrigen Anteile der Erdöle, d. h. das Benzin, Leuchtpetroleum, Gasöl und Paraffin, bestehen bei amerikanischem, d. h. pennsylvanischem Erdöl vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen der Methanreihe $C_n H_{2n+2}$, bei russischem Erdöl aus sog. Naphthenen. Letztere sind als Polymethylene, z. B.



aufzufassen und werden als Penta-, Hexamethylen, Methylhexamethylen u. s. w. bezeichnet. Die Derivate des Hexamethylens sind als hydrierte Benzole bezw. Homologe des hydrierten Benzols anzusehen. In den deutschen, galizischen und rumänischen Erdölen finden sich je nach dem besonderen Fundort Öle, in welchen mehr Kohlenwasserstoffe der Methangruppe vorherrschen und solche, in denen die Naphthene überwiegen. In galizischen und rumänischen Ölen finden sich auch merkliche Mengen Karbüre. Als Nebenbestandteile finden sich in manchen Rohölen (besonders reichlich im Texasöl) von der Verwesung der marinen Tierreste, dem wahrscheinlichen Ursprungsmaterial des Erdöls, herrührende Pyridinbasen, ferner merkaptan- und sulfidartig gebundener Schwefel (letzterer besonders reichlich im Ohiorohöl), sauerstoff- und schwefelhaltiger Asphalt. Das schwere hannoversche Erdöl von Wietze ist, wie oben erwähnt, reich an Asphalt. Engler u. Jezioranski (Ber. 1895, 2501) zeigten, daß die über 200° siedenden Anteile von galizischem, russischem (Bibi-Eybat)

und Pechelbronner Rohöl sich fast völlig in konz. Schwefelsäure lösen und einen den Kohlenstoffgehalt der Olefine (bei letzteren durchschnittlich 85,7) nicht unerheblich übertreffenden Kohlenstoffgehalt (von durchschnittlich 87 Proz.) besitzen; sie dürften daher nicht unbeträchtliche Mengen noch wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe enthalten. Bei pennsylvanischem Erdöl lösten sich allerdings von den über 200° siedenden Anteilen nur 35 Proz. in konz. Schwefelsäure. Die Elementaranalyse der erwähnten Rohöle ergab nach den genannten Autoren folgende Zahlen:

	% C	% H	% O
Galizien	86,18	13,82	—
Baku	86,21	13,49	0,30
Elsaß	85,38	12,68	1,94
Pennsylvanien . . .	86,10	13,90	—

Die unter 200° siedenden Anteile enthalten vorwiegend gesättigte Kohlenwasserstoffe der Methanreihe und Naphthene. Im übrigen schwankt der Kohlenstoffgehalt der Roherdöle verschiedener Herkunft von 79,5 bis 88,7, der Wasserstoffgehalt von 9,6—14,8, der Sauerstoffgehalt von 0,1 bis 6,9, der Stickstoffgehalt von 0,02—1,1, der Schwefelgehalt von 0,01 bis 2,2 Proz.

II. Spezifisches Gewicht und Ausdehnungskoeffizient.

Das spez. Gew. schwankt bei Roherdölen zwischen 0,816 (Pennsylvanien) und 0,955 (Wietze), Bakuöl hat spez. Gew. = 0,882, Ohioöl 0,887, ostgalizisches Öl 0,870. C. Engler fand bei einem Rohöl spez. Gew. fast 1,0.

Der Ausdehnungskoeffizient α beträgt bei pennsylvanischem Öl 0,000840, bei russischem Öl 0,000817, bei Wietzer Öl 0,000647; er fällt also mit steigendem spez. Gewicht.

Erdöl von	spez. Gew.	$\alpha \times 100000$
Kanada	0,828	843
Schwabweiler	0,829	843
-	0,861	858
Westgalizien	0,885	775
Wallachei	0,901	748.

Die Bestimmung des spez. Gewichtes und der Ausdehnungskoeffizienten von Rohölen erfolgt nach dem unter Schmiermittel S. 84 bezw. 89 beschriebenen Verfahren.

III. Bestimmung des Wassergehalts.

a) Nach Nettel (Chem.-Ztg. 28, 867) werden je 100 ccm Rohöl und Leichtbenzin (Benzol dürfte aus dem unter b) genannten Grunde oft das bessere Lösungsmittel sein) im Scheidetrichter gemischt und

5 Min. lang mit 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Lösung Salzsäure geschüttelt. Nach $^1/_2$stündigem Stehen des Gemisches im Heißluftbade bei 65° titriert man einen aliquoten Teil der ölfrei abgelassenen (evtl. filtrierten) sauren Schicht, z. B. 25 ccm, mit $^1/_{10}$ N.-Alkalilösung. Aus der Veränderung des Titers der Salzsäure kann man alsdann auf den Wassergehalt des Rohöls schließen.

Beispiel: Angewandt 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Lösung HCl und 100 ccm Rohöl. In 50 ccm HCl = 50 . 0,0365 g HCl = 1,825 g HCl.

Nach dem Durchschütteln mit HCl gefunden

auf 25 ccm Salzsäure 20 ccm $^1/_{10}$ N.-Lösung KHO
oder - 50 - - 40 - $^1/_{10}$ - KHO
d. h. in 50 - - 1,460 g HCl.

Hiernach würden die anfänglich in 50 ccm saurer Lösung enthaltenen 1,825 g HCl jetzt in $\frac{50 . 1{,}825}{1{,}46}$ = 62,5 ccm saure Lösung enthalten sein, d. h. es sind demnach in 100 ccm Rohöl 12,5 ccm Wasser enthalten gewesen, welche die 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure um 12,5 ccm verdünnt haben.

Vorstehendes Verfahren ist nur sehr begrenzt anwendbar, nämlich nur, wenn die Salzsäure nicht in erheblicher Weise auf Bestandteile des Rohpetroleums, z. B. Salze etc. lösend oder chemish einwirkt und hierdurch Titeränderung erleidet.

b) Man schüttelt eine gemessene Menge Rohöl, z. B. 200 ccm, in einem $^1/_2$—1 l fassenden, konischen, unten eng ausgezogenen und in $^2/_{10}$ ccm geteilten, mit Glasstopfen verschließbaren Gefäß mit der doppelten oder 4-fachen Menge Benzol heiß durch, läßt heiß absitzen und liest den Wassergehalt am schmalen Ende ab. Dieses Verfahren ist nicht immer gangbar, weil einige Rohöle selbst in Verdünnung und beim Erwärmen leicht Emulsionen an der Trennungsschicht bilden. Petroleumbenzin kann bei asphaltreichen Ölen nicht zum Verdünnen statt Benzol benutzt werden, weil es Asphalt ausfällt.

Fig. 1.

c) Sicherer kommt man zum Ziel, wenn man eine gewogene oder gemessene Menge (100—300 ccm) Rohöl unter Vorlegung eines graduierten, unten eng ausgezogenen Zylinders (Fig. 1) destilliert, bis kein Wasser mehr übergeht. Die Menge des Wassers kann, nach Abstoßen der an der oberen Wandung des Zylinders haftenden Wassertropfen, direkt in der Vorlage abgelesen werden.

d) In schweren, benzinfreien und petroleumarmen Rohölen, z. B. solchen von Wietze, läßt sich der Wassergehalt auch aus den Gewichtsverlusten, welche eine gewogene, nicht entwässerte und eine

durch Schütteln mit Chlorcalcium und nachheriges Filtrieren entwässerte Probe Rohöl beim Erhitzen auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Schaumes erleiden, ermitteln; der Wassergehalt ist auf 100 g Substanz umzurechnen. Rohöle können nicht wie Schmieröle direkt in den Glasschalen abgewogen werden, in denen sie zur Bestimmung der Gewichtsverluste erhitzt werden; sie sind vielmehr, zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten beim Wägen, aus verschlossenen Wägegläschen, in deren Hals kleine Pipetten eingeschliffen sind (Fig. 2), zu entnehmen. Stark wasserhaltiges Rohöl ist mit gewogenen Mengen eines wasserfreien Schmieröls zu verdünnen.

Fig. 2.

IV. Bestimmung der mechanischen Verunreinigungen.

5—10 g durchgeschütteltes Öl werden in 100 bis 500 ccm Benzol gelöst. Die über Nacht der Ruhe überlassene Lösung wird durch ein gewogenes Filter filtriert. Nach Auswaschung und Trocknung des Filters bei 105° wird die Menge der zurückgebliebenen mechanischen Verunreinigungen ermittelt. Im Öl suspendierte Pech- oder Asphaltteile werden hierbei nicht mitbestimmt, da sie im Benzol löslich sind; deren Bestimmung siehe S. 13.

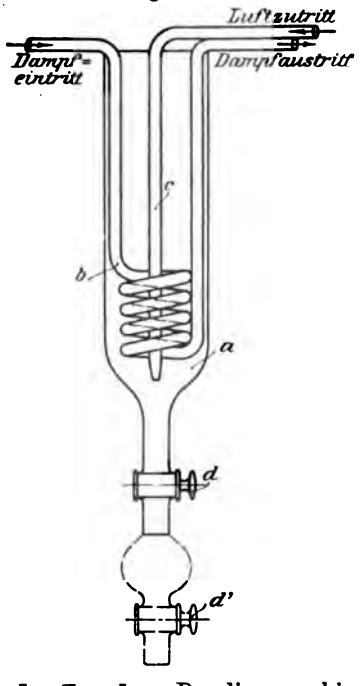
V. Bestimmung der Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl etc.

a) Für den Fabrikbetrieb. Die Anordnungen der Laboratoriumsdestillationen werden je nach Bedürfnis der einzelnen Fabriken, der Art des Rohmaterials, der im großen angewandten Destillation (Cracking- oder Wasserdampfdestillation etc.) verschieden getroffen, wie man auch je nach der Destillationsart, der Höhe der Dephlegmatoren etc. aus demselben Rohöl sehr verschiedene Mengen Benzin, Petroleum etc. erhalten kann. Es empfiehlt sich, für den Laboratoriumsversuch aus Glasretorten oder Metallretorten $^1/_2$ oder 1 kg Öl, anfänglich unter Vorlage eines Wasserkühlers, später unter Luftkühlung, zu destillieren, die in bestimmten Abständen aufgefangenen Destillate (bis 150° Benzin) zu messen oder zu wiegen und auf ihre Eigenschaften zu prüfen (s. Abschnitt B-D und Schmiermittel S. 80ff.). Die über 300° siedenden Schmierölanteile werden am zweckmäßigsten auch bei der Probedestillation mit überhitztem Wasserdampf, nötigenfalls, z. B. bei schweren deutschen Ölen, unterstützt durch Vakuum von 300—400 mm, übergetrieben. Die Eigen-

schaften der Destillate werden gewöhnlich nach erfolgter Raffination mit 1—8% konzentrierter Schwefelsäure ermittelt.

Beim Nachwaschen der mit Schwefelsäure raffinierten Mineralöle mit Laugen und Wasser zeigen sich oft störende Emulsionen, welche im Laboratorium, wo die Öle gewöhnlich im Scheidetrichter gewaschen werden, schwierig zu überwinden sind. Die Waschungen müssen bei schweren Ölen heiß und unter starkem Schütteln erfolgen, damit sich das Öl möglichst gut von der Waschflüssigkeit trennt. Für solche Arbeiten eignet sich der Scheidetrichter schlecht, während sie sich in dem nebenan skizzierten Gefäß bequem durchführen lassen. Der Apparat (Fig. 3) besteht aus dem Waschgefäß *a*, welches mit Ablaßhahn *d*[1]) versehen ist, der aus Aluminium oder gut gekühltem Glas gearbeiteten Dampfschlange *b* und dem gläsernen, zum Rühren der Flüssigkeiten durch ein Wasserstrahlgebläse dienenden Luftzuführungsrohr *c*. Erforderlichenfalls ist, wenn man auch mit Säure in dem Apparat raffinieren will, seitlich unten am Gefäß noch ein Ablaßhahn anzubringen, um das Öl von den Säureharzen zu trennen. Auch kann man das Gefäß oben, um Verspritzen zu vermeiden, mit einem Deckel versehen, durch welchen Dampf- und Luftzuführungsrohr hindurchgehen, indessen sind schon bei der offenen Form des Apparates, wenn nicht zu hoch aufgefüllt wird, Verspritzungen nicht zu befürchten. Das Trocknen der gewaschenen Öle kann wie in der Praxis unter Durchleiten von Luft durch das stärker erhitzte Öl erfolgen.

Fig. 3.



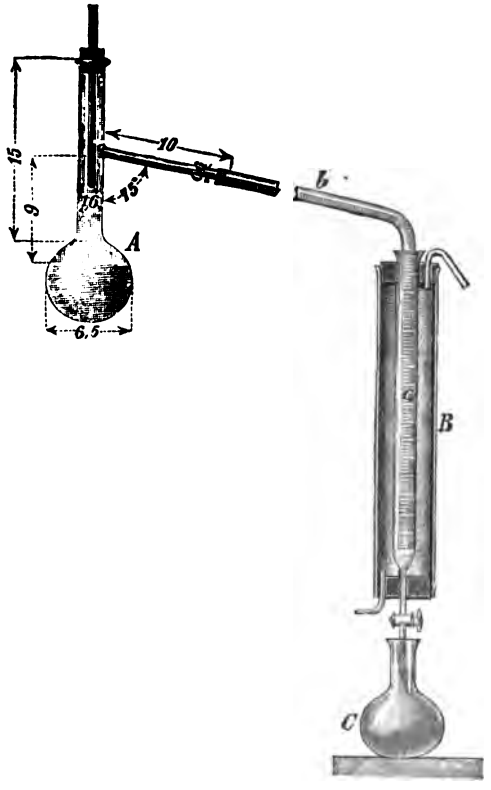
b) Für zoll- und handelstechnische Zwecke. Da die verschiedenen Laboratoriumsdestillationsapparrte (s. auch Singer, Chem. Rev. 1896, S. 93) bei demselben Roherdöl ganz erheblich abweichende Ausbeutezahlen geben können, so wurden für die Kontrolle des Verkehrs mit Rohölen, insbesondere für zolltechnische Abfertigungen, einheitlich

[1]) Der zweite Glashahn *d'* kann dazu dienen, die beim Ablassen durch den oberen Hahn durchgegangenen kleinen Mengen Öl von dem Rest der Waschflüssigkeit zu trennen.

konstruierte Apparate vorgeschrieben, welche auch zur fraktionierten Destillation des Rohbenzins, des Leuchtpetroleums etc. benutzt werden.

1. Der ältere für diese Zwecke benutzte und für handelstechnische Untersuchungen auch jetzt noch gebrauchte Apparat ist an nachfolgender Stelle skizziert (Fig. 4). Rohr *b* ist aus Kupfer und dient zum Kühlen der schweren Destillate, für leichte Destillate unter 200° benutzt man besser einen Liebigschen Glaskühler. Die mit Wasser gekühlte

Fig. 4.



Bürette *c* dient zum Auffangen der Destillate. Statt der Bürette kann man die Destillate auch in 6 je von 0,2 zu 0,2 ccm graduierte 25 ccm fassende Reagensgläser, welche in einem Stativ (S. 103, Fig. 35) im Wasserbad von Zimmerwärme stehen, der Reihe nach laufen lassen. Die zu destillierenden Ölproben müssen durch Behandeln mit Chlorcalcium von solchen Mengen Wasser befreit sein, welche heftiges Stoßen der Masse veranlassen.

Nach Englers Vorschrift werden 100 ccm Öl in den Destillierkolben eingefüllt. Diese Menge ist jedoch nur für Petroleum und solche Rohöle anzuwenden, bei denen rechtzeitig so viel Öl überdestilliert, daß die Ausdehnung der schweren Öle nicht störend wirkt. Bei hochsiedenden Ölen, z. B. Astatkirückständen und Schmierölen, muß entweder der Kolben wenigstens 140 ccm fassen, da sonst das ins Sieden geratene Öl infolge der starken Ausdehnung leicht übersteigt oder es sind nur 80 oder 90 ccm Öl anzuwenden. Als Siedepunkt gilt diejenige Temperatur, bei welcher die ersten Tropfen Destillat vom Kühlerende abfallen.

Während der Destillation sollen bei Rohölen und Petroleum nach Engler pro Minute 2,25 ccm übergehen; gleichzeitig soll man beim jedesmaligen Erreichen eines Fraktionspunktes den Brenner fortnehmen, das Thermometer um mindestens 20° C. sinken lassen und bis zum Fraktionspunkt so lange wieder erhitzen, als noch merkliche Mengen (6 Tropfen) übergehen. Die erste Bedingung läßt sich indessen bei Innehaltung der zuletzt genannten nicht in allen Teilen der Destillation befolgen; man wird sich daher gegen Schluß der Destillation mit langsamerem Tempo begnügen. Bei Rohölen und Petroleum

werden die Fraktionen bis 150° (Benzine),
- - - von 150°—300° (Leuchtölfraktion),
- - - über 300° (Schmieröle)

ermittelt.

Von manchen Fabriken, z. B. solchen, welche Petroleum galizischen Ursprungs verarbeiten, werden 150—275° C. als Grenzen für die Petroleumfraktion benutzt, weil diese die Fraktion besser charakterisieren. Man muß also bei Beurteilung der Ausbeuten der Destillationsprobe auch die Provenienz berücksichtigen.

2. Der zur Zeit amtlich vorgeschriebene Apparat für zolltechnische Prüfungen ist in den Fig. 5—7 abgebildet (s. a. Centralblatt für das Deutsche Reich 1898, S. 279 und „Mitteilungen“ 1899, Heft 1).

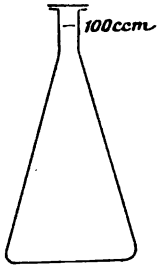
Sämtliche Teile des Apparates mit Ausnahme des Meßkolbens und der Bürette sind in Metall gearbeitet und in den Abmessungen genau fixiert. Im Destillierkölbchen *A* werden mittels regulierbaren Brenners, unter Mäßigung der Temperatur durch die zwischengeschobenen Bleche und Drahtnetze, 100 ccm Öl (Rohbenzin, Rohpetroleum etc.) so destilliert, daß bis 150° die Temperatur von 120° an etwa 4°, von 150—320° 8—10° in der Min. steigt. Bei 320°, im Dampf gemessen (der Nullpunkt des Thermometers schneidet genau mit der oberen Korkfläche ab), wird die Destillation abgebrochen. Die Destillate werden in *D* gekühlt und in der Bürette *E* aufgefangen. Die bis 150° siedenden Teile gelten als Benzin.

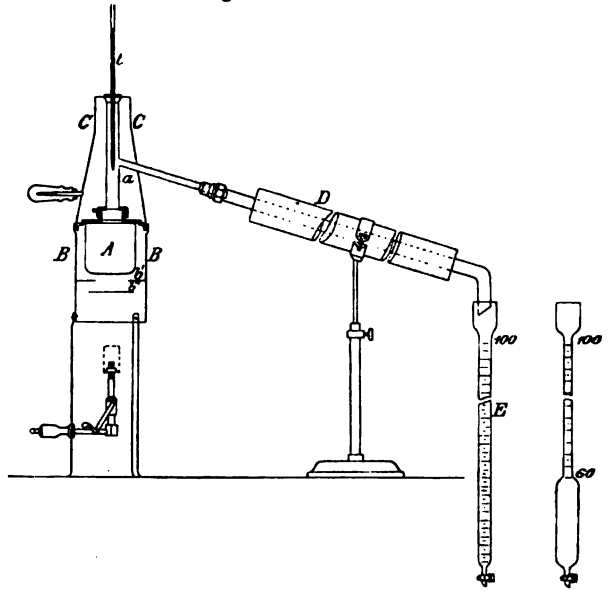
Bei der Prüfung von Schmierölen wird nur bis 300° destilliert. Als Schmieröl werden die Öle dann deklariert, wenn bis 300° nichts

übergeht oder bei einem spez. Gew. eines Rohöls von > 830 bis 300° weniger als 70 Vol.-Proz. übergehen, anderenfalls wird das Öl als Leuchtpetroleum deklariert. Rohpetroleum von den vorbezeichneten Eigenschaften des Schmieröls wird nur dann mit dem Schmierölzoll von 10 Mk. nach No. 29b des Zolltarifs belegt, wenn es über 50° entflammt (Abel) und höheres spez. Gew. als 885 bei 15° hat, oder wenn bei der fraktionierten Destillation von 150 bis 320° weniger als 40 Vol.-Proz. übergehen.

Fig. 6 und 7.

Fig. 5.





Als Benzin, Ligroin, Petroläther werden nach Anm. 2 und 3 zu No. 29 des Zolltarifs diejenigen Mineralöle zollfrei eingelassen, welche wenigstens 90 Proz. unter 150° siedende Teile enthalten.

Der Apparat liefert gut vergleichbare Zahlen, die aber naturgemäß von den unter 1 erhaltenen bei der gleichen Ölsorte erheblich abweichen.

VI. Die Entflammbarkeit.

Die Rohpetrole sind je nach Herkunft verschieden hoch entzündlich, meistens nahe bei 0°. Einzelne benzinreichere Öle, z. B. javanisches Rohöl, amerikanisches Öl etc., entflammen bedeutend tiefer, benzinfreie Öle, z. B. schwere hannoversche Öle, entflammen erst zwischen 70 und 80°. Man bestimmt den Flammpunkt mittels des Abelschen oder des Penskyschen Probers (S. 22 u. 31). Für die zollamtliche Ermittlung

des Flammpunktes (Grenze 50°) gelten die S. 281 und 282 des Centralblatts für das Deutsche Reich 1898 gegebenen ergänzenden Vorschriften (s. a. Petroleum S. 35).

VII. Asphaltgehalt.

Zuweilen ist eine Orientierung darüber erwünscht, inwieweit ein Rohpetroleum asphaltreich ist. Man benutze die nachfolgenden, vom Ref. ausgearbeiteten Methoden, berücksichtige jedoch, daß die hiernach durch Benzin ausgefällten Mengen harter Asphaltstoffe, bezw. die durch Alkohol in ätherischer Lösung ausgefällten weicheren Asphaltstoffe nicht absolute Werte, sondern nur relative Vergleichswerte darstellen. Ein tunlichst leicht siedendes Benzin wird darum zur Ausfällung der Asphaltstoffe gewählt, weil die Löslichkeit der letzteren mit fallenden Siedegrenzen des Benzins abnimmt.

a) Qualitativer Nachweis.

Etwa 0,5 ccm Öl werden im Reagensglas mit bis 50° C. siedendem Petroleumbenzin geschüttelt und die Lösung der Ruhe überlassen. Bei Gegenwart von Asphalt (d. i. bei fast allen dunkel gefärbten Ölen) zeigen sich entweder unmittelbar nach dem Schütteln oder nach längerem Stehen (eventuell bis zu 1 Tag) dunkle Flocken, welche beim Abfiltrieren auf dem Filter asphaltartiges Aussehen zeigen, auf dem Wasserbad nicht schmelzbare Massen darstellen und sich im frisch gefällten Zustande durch ihre Löslichkeit in Benzol als Asphalt charakterisieren.

Löst man etwa 0,5 ccm Öl in 5 ccm Äther und fügt 7 ccm Alkohol hinzu, so fallen die in Benzin unlöslichen harten Asphaltstoffe mit den weicheren Asphaltstoffen zusammen als flockiger, in Benzol löslicher Niederschlag aus, welcher sich in der Regel zu einer zähen, an den Wandungen des Gefäßes sich ablagernden Masse zusammenballt.

b) Quantitative Bestimmung.

1. In Benzin unlöslicher harter Asphalt. 2—5 g Öl werden in einer farblosen 1 l-Glasflasche mit etwa 300—500 ccm Benzin tüchtig geschüttelt. Bei asphaltarmen Ölen sind 5—20 ccm Öl und entsprechend mehr Benzin anzuwenden. (Bei Prüfung der Asphaltmenge nach den von den Eisenbahnen vorgeschriebenen Bedingungen sind auf je 1 ccm Öl 40 ccm Benzin vom spez. Gew. 0,70 anzuwenden.) Nach wenigstens eintägigem Stehen wird der Hauptteil der Lösung durch ein kleines Faltenfilter dekantiert. Dann wird die Hauptmenge des Niederschlages auf das Filter gebracht und unter Nachspülung der Flasche mit reinem Benzin so lange gewaschen, bis das Filtrat keinen öligen Verdampfungs-

rückstand mehr gibt. Hierauf wird der Asphalt vom Filter durch heißes Benzol abgelöst; die in einen Kolben gespülte Lösung wird durch Destillation von der Hauptmenge des Benzols befreit und dann in eine tarierte Schale gespült, welche nach Verdampfung des Benzolrestes und Trocknen bei etwa 100° C. gewogen wird. Durch diese Behandlung ist man sicher, nur asphaltartige Stoffe, nicht aber auch fremde, durch Petroleumbenzin aus den Ölen niedergeschlagene Verunreinigungen zur Wägung zu bringen. (Letztere können natürlich bei Anwendung eines gewogenen Filters besonders ermittelt werden.)

Der Asphalt ist baldtunlichst nach der Auswaschung mit Benzin vom Filter mittels heißen Benzols abzulösen, da bei längerem Stehen der Niederschläge in einigen Fällen bedeutend schwerere Löslichkeit in Benzol bemerkt wird. Für vergleichende Versuche ist aus den oben angeführten Gründen stets das gleiche Benzin zu benutzen. Will man den Gehalt an suspendiertem Asphalt bestimmen, so ist der Asphaltgehalt nach vorstehender Methode sowohl im ursprünglichen Öl als in dem bei Zimmerwärme filtrierten Öl zu bestimmen. Die Differenz beider Bestimmungen gibt den Gehalt an suspendiertem Asphalt.

Die bei verschiedenen Rohölen gefundenen Asphaltmengen entsprechen etwa den Beobachtungen, welche Engler[1]) bei Feststellung des Kokerückstandes von Mineralölen verschiedener Herkunft gemacht hat.

2. In Alkoholäther (1 : 2) unlösliche weichere Asphaltstoffe. Etwa 5 g des Öles werden bei + 15° im 25-fachen Vol. Äther gelöst und in dieser Lösung mit dem $12^1/_2$-fachen Vol. 96-gewichtsprozentigem Alkohol unter langsamem Eintropfen aus Bürette und ständigem Schütteln versetzt. Nach 5-stünd. Stehen bei 15° filtriert man durch Faltenfilter, wäscht mit Alkoholäther (1 : 2) aus, bis nicht mehr ölige Stoffe, sondern höchstens Spuren pechartiger Bestandteile in das Filtrat übergehen. Das ausgewaschene Asphaltpech, welches noch Paraffin (bei Zylinderölen erdwachsartig) enthalten kann, löst man in Benzol; man dampft die Lösung ein und kocht den Rückstand so lange mit je 30 ccm 96-proz. Alkohol aus, bis die Auszüge nach dem Erkalten keine Paraffinniederschläge mehr geben. Dann trocknet man den Rückstand bei 105° C. $^1/_4$ St. und wiegt nach dem Erkalten.

3. In Amylalkohol unlöslicher Asphalt. Nach D.R.P. 124980 von Daeschner dient Amylalkohol zur Entfernung von Asphalt aus asphaltreichen Residuen. Man kann z. B. 18 Proz. Asphalt, der aber bedeutend weicher ist als der nach 1. und 2. gefällte, aus Wietzer Residuum mit Amylalkohol ausfällen. Gewiß wird es auch möglich sein, diese Reaktion analytisch zu verwerten, indessen ist auf die Schwierig-

[1]) Gewerbefleiß 1887.

keit der Auflösung von Zylinderölen in Amylalkohol hinzuweisen. Zur allgemeineren analytischen Verwendung bedarf das Verfahren daher noch genaueren Studiums.

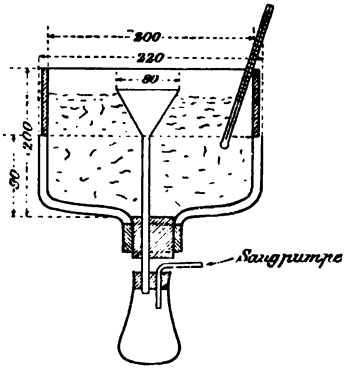
VIII. Paraffingehalt

wird für zollamtliche Zwecke nach der Methode des Ref. mit folgenden Modifikationen bestimmt:

Von 100 g Rohpetroleum werden in tubulierter Glasretorte alle bis 300° (Thermometer im Dampf) übergehenden Teile rasch abdestilliert. Man legt eine neue gewogene Vorlage (ohne Kühler) vor, treibt sämtliche Öle bis zur vollständigen Verkokung des Rückstandes ohne Thermometer über und bestimmt durch Wiederwägung der Vorlage das Gesamtgewicht des überdestillierten schweren Öles. Alsdann wird in diesem der Paraffingehalt in nachstehend beschriebener Weise bestimmt. (Aus dem Paraffingehalte des Schweröldestillats wird durch Umrechnung der Paraffingehalt in 100 g des zur Untersuchung verwendeten Rohpetroleums erhalten. Enthält das untersuchte Öl mehr als 8 Gewichtsprozente Paraffin, so ist es nach den zollamtlichen Vorschriften nicht als Rohöl, sondern als Schmieröl zu verzollen.)

Man löst 5—10 g der Substanz bei Zimmerwärme in einem Gemisch von 1 Tl. abs. Alkohol und 1 Tl. Äthyläther bis zur klaren Lösung auf, fügt alsdann unter beständiger Abkühlung bis auf — 20° C. gerade so viel des Gemisches von Alkohol und Äther zu, bis eben alle öligen Teile bei — 20° gelöst und nur Paraffinflocken sichtbar sind. Letztere werden dann auf einem durch Kältemischung von Viehsalz und Eis (— 21°) gekühlten Trichter (siehe Fig. 8) von der ätherisch-alkoholischen Lösung durch Filtration unter Absaugen getrennt, von etwa noch anhaftendem Öl durch Waschen mit entsprechend stark gekühltem Alkoholäther befreit und dann mit heißem Benzin in eine tarierte Glasschale gespült. Nach vorsichtigem Verdampfen des Benzins auf dem Wasserbade, bis der Benzingeruch verschwunden ist, wird die Schale sorgfältig außen abgetrocknet. Ergibt sich nach dem Abkühlen der Schale, daß das Paraffin von harter Beschaffenheit ist, so wird es im Trockenschrank 1/4 Stunde bei 105° erhitzt und nach Abkühlung im Exsikkator gewogen. Handelt es sich aber um weicheres, unter 45° schmelzendes Paraffin, so

Fig. 8.



wird dieses zweckmäßig bei etwa 50° im Vakuumexsikkator einige Stunden getrocknet, bevor es gewogen wird.

Auf sorgfältige Auswaschung des gefällten Paraffins bis eben zu dem Punkte, wo etwa 5 ccm des Filtrats nach dem Verdampfen des Alkoholäthers keinen oder einen bei Zimmerwärme festen Rückstand geben, ist zu achten.

Sind feste Paraffinmassen zu prüfen, so wägt man 0,5—1,0 g ab und löst in 10—20 ccm Alkoholäther (siehe a. S. 53).

Zu den gefundenen Paraffinmengen addiert man in Rücksicht auf eine gewisse geringe Löslichkeit des Paraffins im Alkoholäther 0,2 Proz. bei völlig flüssigen Ölen, 0,4 Proz. bei solchen Ölen, die schon bei +15° Abscheidungen zeigen, und 1 Proz. bei festen Massen.

Das Verfahren zeigt die im Destillat wirklich vorhandenen Paraffingehalte bei Berücksichtigung vorstehend angeführter Kautelen nur insoweit an, als härtere zur Kerzenfabrikation geeignete Paraffine in Frage kommen. Weichere, erheblich unter 50° schmelzende Paraffine werden nicht völlig ausgefällt, sondern bleiben bei — 20° in nicht unerheblichen Mengen in alkoholisch-ätherischer Lösung; sie können aber durch nochmaliges Auflösen des eingedampften Filtrats und Wiederauflösen in wenig Alkoholäther (2 : 1) zum größten Teil bei — 20 bis — 21° ausgefällt werden. Bei der Destillation des Rohöls, wie sie übrigens nur für dunkle Öle nach obiger Vorschrift nötig ist, wird auch ein geringer Teil (bei 5 Proz. Paraffin können dies z. B. 0,5 Proz. sein) zersetzt und im Destillat nicht wiedergefunden. Diese Fehlerquelle macht sich um so mehr bemerkbar, je höher der Paraffingehalt des Rohöls ist.

IX. Verdampfungswärme von Erdölfraktionen.

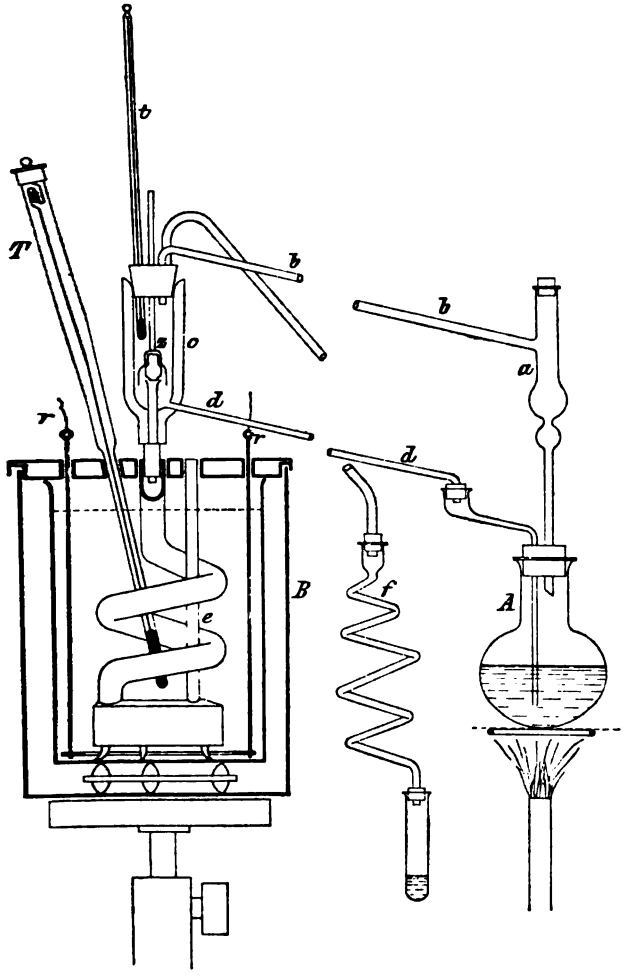
Die Bestimmung dieser Konstante wird bei der Einrichtung des Destillationsbetriebes für Feststellung der Heizanlagen, der Kühlergrößen und der Kühlwassermengen nötig, wenn nicht, wie es meistens der Fall ist, erfahrungsgemäß gearbeitet wird.

Zur Bestimmung dient der Apparat von v. Syniewski (Fig. 9).

Die im Kolben *A* entwickelten Dämpfe gelangen durch *a b* nach dem Raum *c* und von dort unter dem Glockenstopfen *z* hinweg nach dem Kalorimeter *B*, bezw. der in das Wasser des Kalorimeters eingetauchten Glasschlange, in welcher sie verdichtet werden. Vor Eintritt der Dämpfe in das Kalorimeter hält man dieses durch Stopfen *z* so lange geschlossen, bis sich in *c* keine Dämpfe mehr verdichten. Die verdichteten Dämpfe fließen durch Rohr *d* ab. Sobald durch *c* nur noch unverdichtete Dämpfe streichen, läßt man diese unter Anschluß des Kühlers *f* so lange noch durch *c* streichen, bis eine bestimmte Anfangs-

temperatur erreicht ist. Dann läßt man sie unter Lüftung von z in das Schlangenrohr e des Kalorimeters treten, wo sie durch 1150 g Wasser verdichtet werden. Die Temperaturen des Wassers und der Dämpfe werden durch die Thermometer T und t gemessen. Man läßt die Dämpfe aus A

Fig. 9.



so lange in das Kalorimeter übergehen, bis die Temperatur in c um 20° steigt, so daß man also die in Intervallen von 20° übergehenden Fraktionen prüft. Dann wird der Zutritt zum Kalorimeter mittels z verschlossen, der ganze Destillationsapparat vom Kalorimeter entfernt und

die Menge der überdestillierten Fraktion durch Wägung des Schlangenrohres ermittelt. Man gibt in den Destillationskolben zu Anfang des Versuches 40 ccm der zu prüfenden Fraktion; die überdestillierten Fraktionen werden nach erfolgter Wägung und Messung der Temperatur des Kalorimeters für die Bestimmung der spezifischen Wärme reserviert.

X. Ichthyol.

Begriffserklärung. Unter „Ichthyol" versteht man im allgemeinen ein aus schwefelreichem Rohöl, welches durch Destillation von bituminösem Seefelder Schiefer (Tirol) etc. gewonnen wird, durch Sulfurieren und Neutralisieren mit Ammoniak oder Soda erhaltenes wasserlösliches Öl, welches unter dem Namen Ammonium sulfoichthyolicum u. s. w. in den Handel kommt und bis zum Jahre 1900 wohl ausschließlich von der Hamburger Ichthyolgesellschaft Cordes, Hermann u. Co. hergestellt wurde. (Lüdy, Chem.-Ztg. **27**, 984 und Pharm. Centralh. 1903, 795.) Das Ichthyol dient vielseitigen therapeutischen Zwecken, z. B. bei Rheumatismus, Hautekzemen, Entzündungen u. s. w., mit gutem Erfolg. In den letzten Jahren sind verschiedene Konkurrenzprodukte unter dem Namen „Ichthyopon" u. s. w. in den Handel gekommen. Der Name Ichthyol ist von Schröter, welcher zuerst 1883 ein Patent zur Herstellung von Ichthyol genommen hat, deshalb gewählt, weil sich in dem Schiefer, aus welchem das Rohöl durch Destillation gewonnen wird, Abdrücke von Fischen finden (ἰχθύς = Fisch, Oleum = Öl).

Eigenschaften des Rohöls. Das zur Darstellung des Ichthyols dienende Rohöl ist durchsichtig, braungelb, hat 0,865 spez. Gew. und siedet zwischen 100 und 255°. Die verschiedenen Fraktionen riechen nach Merkaptanen, erinnern aber auch im Geruch an Petroleum. Verdünnte Säuren entziehen dem Öl geringe Mengen N-haltiger Basen, die nach Dippelschem Öl riechen. Die Dämpfe färben konz. H_2SO_4 violett bis blau.

Elementaranalyse: 77,25—77,94 Proz. C, 10,5 Proz. H, 10,7 Proz. S und 1,1 Proz. N. Alkoholisches Kali und Natriumamalgam entziehen dem Öl keinen S. (Baumann und Schotten durch Pharm. Centralh. 1883, 477.) Nach Schröter enthält das Rohöl nur 2,5 Proz. S; dieser steigt erst durch die Sulfurierung auf 10 Proz. (Pharm. Centralh. 1883, 113). Es scheint hiernach, als ob Baumann und Schotten, auf deren Prüfung sich auch die nachstehenden Angaben beziehen, ein anderes Öl als Schröter geprüft haben.

Eigenschaften des Ichthyols. Das Ichthyol löst sich in Wasser klar mit brauner Farbe unter Fluoreszenz auf; stärkere Säuren fällen aus der Lösung ein Harz, das eine in Wasser lösliche, stickstofffreie organische Säure ist und aus der Lösung wieder durch Mineralsäuren

abgeschieden wird. Das Ichthyol ist nach Baumann und Schotten auch stickstoffrei. Offenbar haben Baumann und Schotten also nur das Natrium sulfoichthyolicum geprüft, denn sie stellten auch als Formel $C_{38}H_{36}Na_2S_3O_6$ fest. Schwefel fanden sie hiernach 15,73 Proz. Der Schwefel scheint z. T. als Sulfogruppe, z. T. nach Art des Merkaptanschwefels oder der organischen Sulfide direkt in Verbindung mit C zu stehen. Da die Sulfosäuren als solche keine Wirkung auf den tierischen Organismus ausüben, hat die therapeutische Anwendung des Ichthyols insbesondere mit dem an C gebundenen S zu rechnen, während die Sulfogruppe nur die Wasserlöslichkeit und leichte Resorbierbarkeit des Präparats bedingt.

Prüfung des Ichthyols. Nach den Bestimmungen der deutschen Pharmakologenkommission 1886 soll sich das Ichthyol in Wasser oder in einem Gemisch von gleichen Teilen Weingeist und Äther klar auflösen. Nach den Angaben von Lüdy finden sich als Verunreinigungen Ammoniumsulfat und kleine Ölmengen (Pharm. Centralh. 1903, 797).

B. Benzin.

Unter „Benzin“ oder „Naphtha“ versteht man in der Erdölindustrie im allgemeinen die bis 150° C. siedenden Teile des Rohpetroleums. Das „Rohbenzin“, wie es beim ersten Übertreiben der Benzinfraktionen des Rohpetroleums gewonnen wird, enthält gewöhnlich noch erhebliche Mengen mit übergerissener, über 150° C. siedender Teile, von denen es durch Redestillation befreit werden muß. Rohbenzin, sowie fertiges Benzin müssen daher im Laboratorium zwecks Feststellung ihres Wertes unter tunlichster Dephlegmation der Dämpfe fraktioniert destilliert werden. Die oben erwähnte, zu 150° festgesetzte obere Siedegrenze der Benzin- oder Naphthafraktion ist nicht für jede Fabrik bindend; in Wirklichkeit können vielfach Abweichungen in den Siedegrenzen der Benzinfraktionen bei verschiedenen Fabriken vorkommen.

Es empfiehlt sich, die häufig ohne jede Einheitlichkeit benutzten Ausdrücke Petroleumäther, Ligroin, Gasoline u. s. w. durch die einheitliche Bezeichnung „Benzin“ unter Angabe der Siedegrenzen zu ersetzen, oder für die genannten Produkte einheitliche Siedegrenzen zu vereinbaren (s. S. 3).

Ein großer Wert wird ferner auf einen reinen, möglichst schwachen Geruch, besonders bei Benzinen für Automobile u. s. w., und auf wasserhelle Farbe gelegt. Der unreine Geruch von ungenügend raffinierter Naphtha wird nach neueren Patenten durch geringe Zusätze von Terpentinöl oder Kienöl unter gleichzeitiger Behandlung mit Alkali verdeckt. Diese Zusätze geben sich nach S. 23 zu erkennen.

I. Spezifisches Gewicht

ist mit Mohrscher Wage, amtlich geeichten Aräometern für leichte Mineralöle u. s. w. bei + 15° C. zu bestimmen (s. Schmieröle S. 84); es dient hauptsächlich als Identitätsprobe.

Bei Bestimmung des spez. Gew. sind zur Umrechnung der bei der jeweiligen Temperatur beobachteten Zahlen auf die bei Normaltemperatur (15°) geltenden folgende, von D. Mendelejeff festgestellten Gewichtskorrekturen in Anwendung zu bringen:

Für spez. Gew.	Korr. pro 1° Wärme
von 0,700—0,720	0,000 820
- 0,720—0,740	0,000 810
- 0,740—0,760	0,000 800
- 0,760—0,780	0,000 790
- 0,780—0,800	0,000 780

II. Einfache Verdampfungsprobe.

Das gewöhnliche, unter 100° siedende Benzin (spez. Gew. 0,70 bis 0,71) darf beim Verdunsten auf schwach erhitztem Wasserbade im Uhrglas keinen Rückstand hinterlassen. Auf Papier darf es beim Verdunsten keinen Fettfleck hinterlassen. Geben beide vorstehende Proben ein negatives Ergebnis, so ist die Gegenwart von schweren Ölen ausgeschlossen.

III. Fraktionierte Destillation.

Bei den meisten Automobilen und anderen Motoren, welche durch Benzin betrieben werden, wird dieses vor Eintritt in den Explosionsraum in einer besonderen Kammer verdampft. Das hier benutzte Benzin soll tunlichst gar keine, höchstens aber 5 Proz. über 100° siedende Anteile enthalten, da sonst, besonders bei Fahrten in starker Winterkälte, leicht empfindliche Versager vorkommen. Daher ist die Destillationsprobe — übrigens auch für Extraktionsbenzine — eine wichtige Prüfung.

a) Fabrikskontrolldestillation für Rohbenzin. Bei Ausführung der fraktionierten Destillation des Benzins hat sich nach Singer[1]) ein Dephlegmator von nebenstehender Form (Fig. 10) bewährt, welcher eine Kombination der Prinzipien der Dephlegmatoren von Gans und Glinsky-Le Bel für Benzindestillation darstellt. Dieser Dephlegmator wird auf das 100 bezw. 200 ccm fassende Destillationskölbchen aufgesetzt. Ein Thermometer wird so eingefügt, daß die Quecksilberkugel

[1]) Chem. Revue 1897, S. 109.

mit dem Abzugsrohr für die Dämpfe abschließt. Dann werden unter Anfügung eines Wasserkühlers auf dem nebenan skizzierten Sicherheitssandbad (siehe Fig. 11 und 12) — Fig 12 zeigt im Vertikalschnitt eine Sandbadschale mit halbkugelförmiger Vertiefung in der Mitte zur Aufnahme von Rundkolben — die bis 50—100—120—150° siedenden Destillate bestimmt. Bei sehr genauen Versuchen ist eine nochmalige Destillation, sog. Redestillation, erforderlich.

Fig. 10.

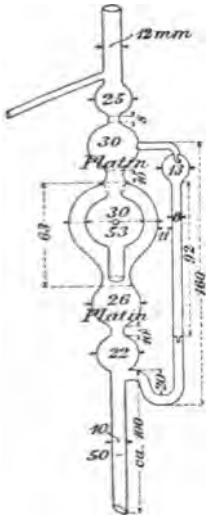


Fig. 11.

b) Fraktionierte Destillation für zollamtliche Zwecke. Diese Untersuchung wird nach dem auf S. 11 beschriebenen Verfahren ausgeführt. Die zollamtliche Klassifizierung des Materials ist S. 12 beschrieben. Der Umstand, daß als Benzin noch ein Material zugelassen ist, welches bis 10 Proz. über 150° C. siedende Teile enthält, beweist, daß auch Rohbenzin als „Benzin“ behandelt wird.

Fig. 12.

IV. Entflammbarkeit.

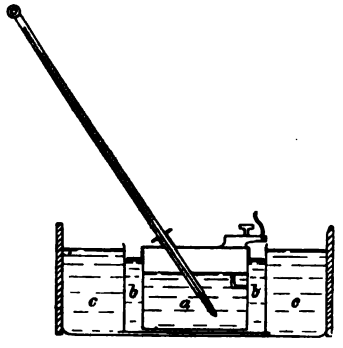
Petroleumbenzin entflammt, soweit es sich nicht um ungewöhnlich hoch (100—150°) siedendes Öl handelt, bei Annäherung einer Zündflamme bedeutend unter 0°. Der Flammpunkt wird im Abelschen Petroleumgefäß (s. Fig. 13) bestimmt.

Das mit Deckel versehene Gefäß *a* des Abelschen Petroleumprobers wird in den zylindrischen, mit Alkohol gefüllten, etwa 60 mm

hohen und 90 mm weiten Blechtopf *b* gestellt, dieser wird in einem 70 mm hohen und 160 mm weiten, gleichfalls mit Alkohol gefüllten, emaillierten und mit Filz umwickelten Eisentopf *c* abgekühlt. Das zu prüfende Benzin wird im Abelschen Prober bis zur Füllmarke aufgefüllt, worauf durch Einfüllen von fester Kohlensäure in die Gefäße *b* und *c* eine nach Bedarf mehr oder weniger starke Abkühlung (bis zu — 60° C.) des Benzins herbeigeführt wird. Der ganze Apparat wird zur Abhaltung von Erwärmung mit Handtüchern umwickelt.

Die Zündvorrichtung wird erst kurz vor Beginn des Probens eingesetzt, um Einfrieren des Petroleums im Docht der Zündflamme und Verlöschen der letzteren während der Versuche zu verhüten. Auch der Federwerkmechanismus, welcher das Eintauchen des Zündflämmchens bewirkt, funktioniert bei der starken Abkühlung nur mangelhaft und muß öfters durch Andrehen des auf dem Deckel sitzenden Aufzugsknopfs während des Versuchs unterstützt werden. Im übrigen wird auf Entflammbarkeit von $^1/_2{}^0$ zu $^1/_2{}^0$ in gleicher Weise wie bei der Petroleumprüfung geprobt. Hierzu wird das Gefäß *a* aus dem Kältebade herausgenommen und mit einem Handtuch umwickelt. So ist vermieden, daß die aus *c* fortwährend entweichende Kohlensäure die Zündflamme zum Verlöschen bringt. Die Prüfung beginnt bei — 50 oder — 60°.

Fig. 13.



Die Flammpunkte werden, sowohl was Barometerstand als Korrektur für den herausragenden Alkoholfaden des Thermometers anbetrifft, unkorrigiert bestimmt. Das Gleiche gilt für die Brennpunkte, zu deren Bestimmung einfach nach eingetretenem Entflammen des Benzins der Deckel des Petroleumprobers abgenommen wird. Nach schneller Wiedereinfügung eines an einem Stativ eingespannten Kältethermometers in das Benzin wird von $^1/_2{}^0$ zu $^1/_2{}^0$ ein Lötrohrflämmchen an die Oberfläche des Benzins geführt und derjenige Punkt als Brennpunkt aufgezeichnet, bei welchem bei Annäherung des Flämmchens ein fortdauerndes Brennen der Benzinoberfläche stattfindet.

Die Flammpunkte und Brennpunkte einiger Benzine verschiedener Siedegrenzen wurden wie folgt ermittelt (Holde, Mitteilungen 1899, S. 70):

Siedepunkte des Benzins	50—60°	60—78°	70—88°	80—100°	80—115°	100—150°
Flammpunkt	unter — 58°	— 39°	— 45°	— 22°	— 22°	+ 10°
Zündpunkt	—	— 34°	— 42°	—	— 19°	+ 16°

Die Unterschiede zwischen Flammpunkt und Brennpunkt sind, wie man sieht, bei Benzinen bedeutend kleiner als bei höher siedenden Erdölprodukten, z. B. dem Schmieröl (s. dieses).

Zum Vergleich sei angegeben, daß absoluter Alkohol im Abel-Apparat bei + 12° bei 768 mm Druck, Benzol bei 710—713 mm Druck bei — 8° entflammt.

V. Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

a) Qualitativ. Eine kleine Messerspitze fein zerstoßenen, von anorganischen Stoffen freien Asphalts, welcher durch längeres Auswaschen mit Petroleumbenzin vom spez. Gew. 0,70—0,71 von seinen leicht löslichen Teilen befreit ist, wird auf einem kleinen Filter mit dem zu prüfenden Benzin übergossen. Ist das ablaufende, in einem Reagensglas aufgefangene Benzin farblos, so kann es als frei von Benzolzusätzen etc. angesehen werden; läuft es gelb oder braun gefärbt durch, so ist die Anwesenheit von Benzol oder Toluol anzunehmen. Die Probe beruht auf dem Lösungsvermögen des Benzols für Asphalt und gestattet, 5—10 Proz. Benzol im Petroleumbenzin nachzuweisen.

b) Quantitativer Nachweis (Krämer und Böttcher, Gewerbefleiß). Gründet sich auf die Absorption der aromatischen Kohlenwasserstoffe und Äthylene durch Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 bei 15° C., bereitet durch Mischung von 80 Vol. konz. und 20 Vol. rauch. Säure.

Der benutzte Apparat besteht aus einem etwa 75 ccm fassenden starkwandigen Kölbchen, dessen etwa 50 cm langer Hals in $^1/_{10}$ ccm geteilt ist. Je 25 ccm Benzin (oder Petroleum) und Säure werden im Kölbchen $^1/_4$ Stunde lang kräftig durchgeschüttelt. Nach Verlauf von 30 Min. füllt man mit konz. Schwefelsäure soweit auf, daß die obere Ölschicht in die Röhre gedrängt wird, und liest dann nach einer Stunde so oft ab, bis keine Zunahme der indifferenten Kohlenwasserstoffe mehr stattfindet. Aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen und jetzigen Volumen erhält man durch einfache Rechnung die Volumenprozentzahlen der absorbirten Kohlenwasserstoffe. Bei einem Gehalt von über 13 Proz. an schweren Kohlenwasserstoffen wird das Verfahren ungenau.

VI. Nachweis von Terpentinöl und Kienöl.

Läßt man in reines Petroleumbenzin (oder auch solches, das Benzol und dessen Homologe enthält) im Reagensglas Bromdampf fließen, so färbt sich beim Schütteln des Benzins dieses sofort rotgelb, während Terpentinöl oder Kienöl wegen ihres Gehaltes an ungesättigten Terpenen sofort das Brom, ohne gefärbt zu werden, absorbieren. Diese Reaktion

läßt sich nach den Erfahrungen des Ref. leicht zum Nachweis der genannten Terpenöle in Benzin verwenden.

Auch durch Zugabe eines Tropfens Waller-Hüblscher Jodlösung zu einigen ccm des Probeöls lassen sich nach Versuchen des Ref. Terpentinöl, Kienöl u. s. w. auch in kleinen Mengen nachweisen. Reines Benzin wird durch die Jodlösung rosa gefärbt, und die Färbung bleibt mindestens $^1/_2$ St. unvermindert stark, während sie bei Zusatz von Terpentinöl oder Kienöl bald verschwindet oder wesentlich schwächer wird. Nach 5 Min. langem Schütteln ist sie bei Gegenwart der letzgenannten Öle ganz verschwunden. Die Probe gestattet auch bequem, qualitativ selbst sehr kleine Mengen ungesättigte Fettsäuren (Ölsäure, Linolsäure u. s. w.), in gesättigten Säuren wie Palmitinsäure, Stearinsäure u. s. w. nachzuweisen.

Quantitativ wird Terpentinöl durch Bestimmung der Bromzahl ermittelt. Terpentinöl siedet zwischen 155 und 162° zu 75—80 Proz., und giebt sich hierdurch wie durch Bromzahl 2,15—2,3 und spez. Gew. 0,865—0,875 in den entsprechenden Fraktionen zu erkennen. Benzin hat Bromzahl 0, spez. Gew. höchstens 0,750.

VII. Raffinationsgrad.

Rohbenzin kann schwach gelblich gefärbt sein, fertiges Benzin muß absolut farblos sein und darf weder beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure diese färben noch beim Kochen mit Wasser irgend welche sauren Bestandteile oder sonstige Verunreinigungen an letzteres abgeben.

VIII. Löslichkeit in absolutem Alkohol.

Die Benzinfraktionen sind in abs. Alkohol völlig löslich.

C. Leuchtpetroleum.

I. Äußere Erscheinungen.

Ein gutes Leuchtpetroleum soll vollständig klar, durchsichtig und höchstens schwach gelblich gefärbt sein. Teurere Qualitäten wie z. B. Water White sind wasserhell. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, büßen indessen alle Petroleumsorten in Bezug auf Farbqualität ein, sie werden gelber, ohne daß mit dieser Veränderung eine erhebliche Verringerung der Lichtstärke verbunden zu sein braucht (Mitteilungen 1903, 52). Auf den Petroleummärkten wird das Petroleum nach der Farbe gehandelt. Die Farbmesser von Stammer, Schmidt und Haensch und Wilson-Ludolph gestatten bestimmte Normalzahlen für die Farbe zu ermitteln. Bei erstgenannten beiden Apparaten wird diejenige Schichtendicke ermittelt, bei welcher das Petroleum gleich gefärbt erscheint wie eine Normal-

glasplatte von bestimmter Dicke und Färbung, bei dem Ludolphschen Kolorimeter wird die Farbe ein und derselben Schicht des zu prüfenden Petroleums mit verschiedenen Farbglastypen verglichen.

So ergibt z. B. die Ablesung am Stammerschen Erdölkolorimeter folgende Schichtenhöhen für die üblichen Handelsmarken:

Standard White	50	mm
Prime White	86,5	-
Superfine White	199,5	-
Water White	300—320	-

Fig. 14.

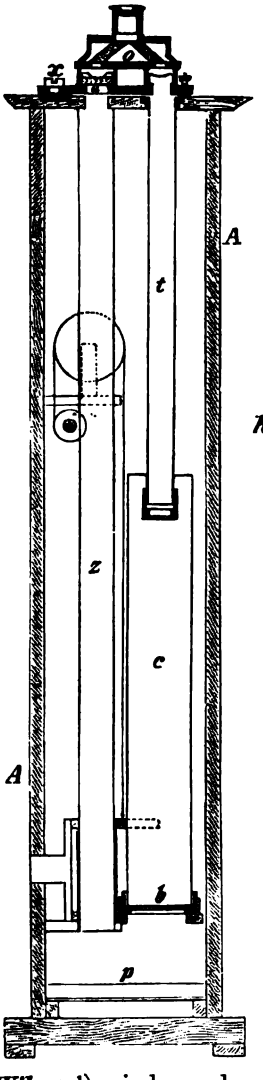
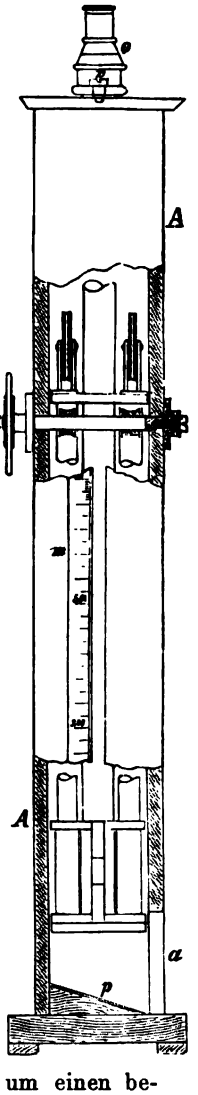


Fig. 15.



a) Stammersches Kolorimeter. Die Konstruktion des von Schmidt und Haensch, Berlin, gebauten und in Baku viel benutzten Stammerschen Kolorimeters ergibt sich aus Fig. 14 und 15. *z* ist das feststehende Rohr, welches oben mit Farbglasplatte versehen ist, *c* ist ein verschiebbarer, mit dem zu prüfenden Petroleum beschickter Zylinder, in welchen die Röhre *t* je nach dem Stand des Zylinders *c* verschieden hoch eintaucht. Durch Öffnungen im Boden von *z* und *c* gelangt das Licht über Spiegel *p* durch zwei Prismen nach Okular *O*. Die Schichtenhöhe des Petroleums, gemessen an der Teilung *m*, wird so lange variiert, bis Übereinstimmung der Farbe in beiden Röhren eintritt. Die Vorschriften für die Benutzung des Apparates werden vom Verfertiger des Instruments auf Wunsch mitgeliefert (siehe auch C. Engler, Dingler, **264**, S. 287).

b) Beim ***Kolorimeter von Wilson***[1]) sind an dem um einen beliebigen Winkel drehbaren Deckel eines Holzkastens zwei Messing-

[1]) Zu beziehen von W. Ludolph, Bremerhaven.

röhren *b* angebracht, in welchen sich die zur Aufnahme des Petroleums und der Farbgläser dienenden Glasröhren befinden (Fig. 16 und 17). Beide Röhren können durch dicht anschraubbare Glasdeckel geschlossen werden. Ein am unteren Ende des Brettes befestigter Spiegel sendet das reflektierte Licht durch die Röhren und Prismen ähnlich wie beim Stammerschen Kolorimeter in das Okular. Jedem Apparat wird ein Satz von vier Gläsern beigegeben, die, geordnet nach Helligkeit, je einer Farbenmarke für die Kerosine des Handels: Water White (hellstes Glas), Superfine White, Prime White, Standard White (dunkelstes Glas) entsprechen sollen.

Fig. 16.

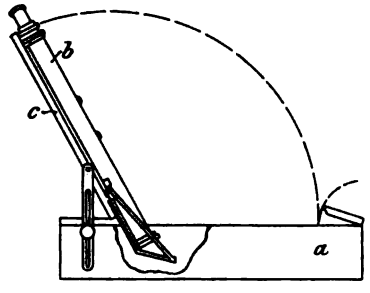
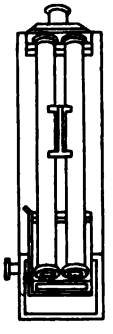


Fig. 17.



Zur Bestimmung des Farbentones füllt man eine Röhre mit dem Probepetroleum und befestigt das Rohr am Brett; erscheint jetzt im Okular die eine Hälfte des Gesichtsfeldes gelb gefärbt, so wird in die oberhalb des Deckels an der zweiten leeren Röhre befindliche Halbringhülse das eine oder das andere der farbigen Gläser gelegt, bis der zweite Halbkreis im Okular mit dem ersten annähernd gleich gefärbt erscheint; dasjenige Glas, dessen Einfügung die annähernd gleiche Färbung der beiden Halbkreise des Gesichtsfeldes bewirkte, kennzeichnet die Marke des zu prüfenden Kerosins.

In Wirklichkeit entspricht der Farbenton des Kerosins, d. h. seine Marke, selten genau einem der vier Gläser. Auf den verschiedenen Märkten schätzt man das Kerosin nur in ganzen Marken. Ist z. B. der Farbenton eines Kerosins heller als Marke 3 und dunkler als Marke 2, so wird er mit der Marke 3, also mit der dunkleren Marke, bezeichnet. In Baku ist die Schätzung der Farbe auch in Bruchteilen von ganzen Marken üblich. (S. R. Quitka, Arbeiten der Bakuschen Sektion der „Kaiserlich Russischen Technischen Gesellschaft" 1889—1891.)

Der Farbenton des in Baku fabrizierten Kerosins liegt meistens zwischen Marke 2 und 3; die Bruchteile der Farbmarke werden wie folgt ermittelt:

Ist zur Erzielung gleicher Färbung beider Halbkreise im Gesichtsfelde des Okulars auf die mit Kerosin gefüllte Röhre das Glas 2 M aufzulegen und auf die leere Röhre das Glas 3 M, so entspricht das Kerosin der Marke $2^1/_2$. Je nachdem das Kerosin bei dieser Probe dunkler oder heller als 3 M erscheint, wird es mit M $2^3/_4$ oder $2^1/_4$ bezeichnet. Mit M $2^1/_4$ wird das Petroleum auch bezeichnet, wenn auf die gefüllte Röhre M 1 und auf die leere Röhre M 3 zur Erzielung von Farbengleichheit gelegt wird.

Für die Marken des Wilsonschen Apparates wurden beim Vergleich mit dem Apparate von Stammer folgende Höhen der Kerosinsäulen gefunden:

Standard White	= 4 M	50 mm
- -	= $3^1/_2$ -	68 -
Prime White	= 3 -	86,5 -
- -	= $2^3/_4$ -	115 -
- -	= $2^1/_2$ -	143 -
- -	= $2^1/_4$ -	172 -
Superfine White	= 2 -	199 -
- -	= $1^1/_2$ -	255 -
Water White	= 1 -	310 -

Die hier angegebenen ganzen Marken wurden auf dem Wege des Versuchs ermittelt, die Bruchteile von Marken dagegen durch Berechnung.

c) Nach den *„Russischen Vorschriften“* gibt die Farbe eines Leuchterdöles keine Anhaltspunkte zur richtigen Beurteilung des Reinigungsgrades oder der Fähigkeit desselben, in den allgemein verwendeten Lampen rußfrei, geruchlos und mit nicht fallender Flamme zu brennen; die kolorimetrische Untersuchung der Leuchtöle ist deshalb in dem 1897 veröffentlichten Erlaß des russischen Finanzministeriums nicht obligatorisch behandelt; da jedoch im Handel das Petroleum oft nach der Farbe beurteilt wird, und um Willkürlichkeiten bei Feststellung der Farbenintensität zu vermeiden, sind die amtlichen Organe angewiesen, auf Verlangen der Parteien die Leuchtöle auch in Bezug auf Farbe zu untersuchen und entsprechende Zertifikate auszustellen. Die Normalgläser der verschiedenen Kolorimeter weichen, wie auch in den offiziellen russischen Vorschriften hervorgehoben ist, oft in Bezug auf Farbstärke und Schattierung voneinander ab; um trotz dieser Unterschiede vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden seitens der Bakuer Abteilung der Kaiserlich Russischen Technischen Gesellschaft die Färbungsgrade der handelsüblichen Sorten von amerikanischem Petroleum durch verschieden konzentrierte Lösungen von Kaliumchromat in angesäuertem Wasser veranschaulicht (s. nachf. Tabelle I).

Tab. I.

Bezeichnung der Handelsmarken		Prozentgehalt an K_2CrO_4 der gleich gefärbten Lösung bei einer Dicke der Schicht von 404,6 mm	Beobachtete Dicke der Schicht d. untersuchten Flüssigkeit in mm
W W	1,0	0,000 272	957,9
	1,1	0,000 309	843,2
	1,2	0,000 346	753,1
	1,3	0,000 384	680,3
	1,4	0,000 421	618,9
	1,5	0,000 458	568,4
	1,6	0,000 495	526,4
	1,7	0,000 532	489,8
	1,8	0,000 570	557,1
	1,9	0,000 607	429,3
Su W	2,0	0,000 644	404,6
	2,1	0,000 886	294,1
	2,2	0,001 129	230,8
	2,25	0,001 220	208,5
	2,3	0,001 371	191,1
	2,4	0,001 614	161,4
	2,5	0,001 856	140,4
	2,6	0,002 098	124,2
	2,7	0,002 341	111,3
	2,75	0,002 462	105,8
	2,8	0,002 583	100,9
	2,9	0,002 826	92,2
P W	3,0	0,003 068	84,9
	3,1	0,003 325	78,4
	3,2	0,003 581	72,8
	3,3	0,003 838	67,9
	3,4	0,004 094	63,6
	3,5	0,004 351	59,9
	3,6	0,004 608	56,5
	3,7	0,004 864	53,5
	3,8	0,005 121	50,9
	3,9	0,005 377	48,5
S W	4,0	0,005 634	46,2
	4,1	0,006 334	41,4
	4,2	0,007 034	37,0
	4,3	0,007 734	33,7
	4,4	0,008 434	30,9
	4,5	0,009 134	28,5
	4,6	0,009 833	26,5
	4,7	0,010 533	24,7
	4,8	0,011 233	23,2
	4,9	0,011 933	21,9
G M	5,0	0,012 633	20,6

Durch Abstufung der Prozentgehalte an K_2CrO_4 um je $^1/_{10}$ der Gehaltsdifferenz zweier aufeinander folgender Normalfarblösungen, also zwischen den dem Water White- und Superfine White-Petroleum entsprechenden Lösungen um je 0,000037 Proz. K_2CrO_4, zwischen den dem Superfine White- und dem Prime White-Petroleum entsprechenden Lösungen um je 0,000242 Proz. K_2CrO_4 etc., gelangte man zu einer ganzen Farbskala. Die Farbe eines jeden untersuchten Petroleums läßt sich nun nach dieser Farbskala zahlenmäßig ausdrücken; das Vergleichen der Farben geschieht in einem Stammerschen Kolorimeter. Es wird darin die Dicke der Schicht des untersuchten Leuchtöles gemessen, bei welcher seine Farbe der Farbe einer 404,6 mm dicken Schicht des Superfine White-Petroleums oder der Farbe eines geeigneten Glases entspricht; aus der Tabelle ist alsdann zu entnehmen, welche Handelsmarke dem untersuchten Produkt zukommt. Als Vergleichseinheit wurde deshalb das schwach gefärbte Superfine White-Petroleum gewählt, weil dadurch der Einfluß der Schattierungen der gelben Grundfarbe bedeutend verringert wird. Nur diejenigen Petrole, deren Farbe heller als diejenige des Superfine White-Petroleums ist, werden, da die Kolorimeter eine Vergrößerung der Dicke der beobachteten Schicht über 404,6 mm meistenteils nicht zulassen, mit der Farbe des Water White-Petroleums, bezw. des diesem Petroleum entsprechenden Glases verglichen.

Bei Vergleichung mit einem dem Water White-Petroleum entsprechenden Glase ist aber nachfolgende Tabelle II zu benutzen:

Tab. II.

Bezeichnung der Handelsmarken		Prozentgehalt an K_2CrO_4 der gleich gefärbten Lösung bei einer Dicke der Schicht von 404,6 mm	Beobachtete Dicke der Schicht d. untersuchten Flüssigkeit in mm
W W.	1,0	0,000 272	404,6
	1,1	0,000 309	356,2
	1,2	0,000 346	318,1
	1,3	0,000 384	286,6
	1,4	0,000 421	261,4
	1,5	0,000 458	240,3
	1,6	0,000 495	222,3
	1,7	0,000 532	206,9
	1,8	0,000 570	193,1
	1,9	0,000 607	181,3
Su W.	2,0	0,000 644	170,9

Insofern die Gläser der Kolorimeter bei Vergleichung mit den Kaliumchromatlösungen irgend welche Farbabweichungen aufweisen sollten, müssen, um mit solchen Gläsern doch die untersuchten Leuchtöle

richtig klassifizieren zu können, in den dritten Spalten der Tabellen die Zahlen für jedes Glas entsprechend korrigiert werden. Mit der Vornahme derartiger Korrekturen wurde das Bakuer technische Komitee beauftragt. Die Buchstaben WW, SuW, PW, SW, GM bezeichnen die üblichen Handelsmarken Water White, Superfine White, Prime White, Standard White, Good Merchantable.

II. Spezifisches Gewicht

wird, wenn genügende Mengen Material zur Verfügung stehen, mit den von der Kaiserlichen Normaleichungskommission geeichten Aräometern, anderenfalls mittels Pyknometer u. s. w. (siehe Schmieröl) bei + 15° C., auf Wasser von 4° C. bezogen, entsprechend der Teilung der amtlich geeichten Aräometer, ermittelt.

Zur Umrechnung der bei jeweiliger Temperatur beobachteten Zahlen auf die bei Normaltemperatur (15°) geltenden sind folgende von D. Mendelejeff festgestellte Gewichtskorrekturen in Anwendung zu bringen:

Tab. III.

Für spez. Gewichte	Korr. pro 1° Wärme
von 0,760—0,780	0,000 790
- 0,780—0,800	0,000 780
- 0,800—0,810	0,000 770
- 0,810—0,820	0,000 760
- 0,820—0,830	0,000 750
- 0,830—0,840	0,000 740
- 0,840—0,850	0,000 720
- 0,850—0,860	0,000 710

Das spez. Gewicht von Petroleum erleidet bei längerem Stehen des Öles, selbst in verschlossenen Flaschen, durch Polymerisierung merkliche Erhöhungen (C. Engler, Ber. 1900).

III. Viskosität (spezifische Zähigkeit) und Erstarrungspunkt.

Ein gutes Petroleum soll im Engler-Apparat (s. S. 92) nicht mehr als 1,1 spezifische Zähigkeit bei 20° C. zeigen, damit es leicht im Docht aufsteigt.

Petroleum, welches, im Freien benutzt, der Kälte ausgesetzt ist, soll auch bei tiefen Temperaturen völlig flüssig dem Docht zufließen; es muß alsdann z. B. bei — 10° klarflüssig bleiben.

Diese Prüfung wird auf dem S. 101 unter „Schmiermittel“ beschriebenen Apparat ausgeführt, indem man nach Anstellung eines Vor-

versuchs Proben je 1 Stunde auf die in Frage kommende Temperatur unter Vermeidung von Bewegung abkühlt. Es ist darauf zu achten, daß nur frische, d. h. nicht schon vor dem Versuch abgekühlte Proben benutzt werden, da man alsdann leicht zu etwas wechselnden Ergebnissen kommt. Abgesehen hiervon ist noch bei genauer Prüfung der Erstarrungspunkt des Rückstandes zu bestimmen, welcher beim Abdestillieren des Petroleums bis 300° erhalten wird.

Amerikanisches Petroleum zeigt, wenn es nicht sorgfältig destilliert wurde, schon bei — 10° krystallinische Paraffinausscheidungen, während russisches Petroleum stets noch bei — 20° klar bleibt.

IV. Der Flammpunkt

kennzeichnet die Feuergefährlichkeit eines Petroleums. Die früher zur Flammpunktsbestimmung benutzten offenen Prober sind der verschiedenen ihnen anhaftenden Fehlerquellen wegen (S. 113) durch die geschlossenen Prober ersetzt, in Deutschland z. B. durch den Abelschen Petroleumprober.

a) Beschreibung des Abelschen Petroleumprobers. Dieser (Fig. 18) besteht aus einem Wasserbad *W*, welches zur langsamen Erwärmung des Petroleums dient, einem Gefäß zur Aufnahme des Petroleums *G* und dem Verschlußdeckel, welcher ein Thermometer und die Zündvorrichtung trägt. Letztere wird durch ein besonderes Triebwerk in Bewegung gesetzt.

Der Deckel des Wasserbehälters *W* trägt Fülltrichter *C* und Ablaufrohr, sowie ein Thermometer t_2.

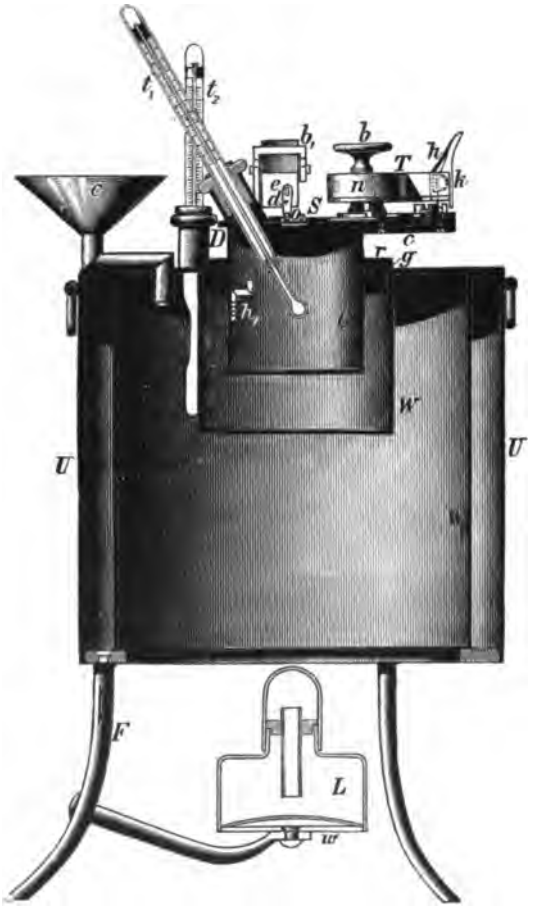
Das in die Mitte des Wasserbehälters *W* eingelötete Kupfergefäß bildet einen von Wasser umgebenen Hohlraum und hat einen mit Hartgummiring bekleideten Rand. In den Hohlraum wird ein innen verzinntes Gefäß, nachdem es bis zur Marke h_1 mit dem zu prüfenden Petroleum gefüllt ist, eingesenkt. Der Deckel von Gefäß *G* trägt außer Thermometer t_1 den flach aufliegenden *S*, welcher durch das Triebwerk *T* in bestimmtem Tempo bewegt werden kann. Sowohl der Deckel als auch der Schieber sind mit mehreren entsprechenden Durchbrechungen versehen, welche in der einen Endlage des Schiebers verdeckt, in der anderen geöffnet sind.

Zum Aufziehen des Triebwerks wird Schraube *b* so weit nach rechts gedreht, bis ein Widerstand das Weiterdrehen verhindert. Drückt man dann den Hebel *h* herunter, so dreht das Triebwerk selbsttätig den Schieber. Hierbei senkt sich das kleine, um eine horizontale Achse drehbare Lämpchen *a* derart, daß es bei völliger Öffnung der Durchbrechungen der Deckelplatte mit der eine kleine Zündflamme tragenden Dochthülse *d* durch die größte Öffnung hindurch in den mit Luft und

Petroleumdämpfen gefüllten oberen Teil des Petroleumgefäßes 2 Sekunden lang eintaucht.

b) Das Proben auf Entflammbarkeit. Das in das Gefäß *G* mittels Pipette gefüllte Petroleum wird, da das Proben mit der Zündflamme je nach dem herrschenden Barometerstand bei verschiedenen

Fig. 18.



Temperaturen beginnt, vor Beginn des Versuchs auf 2° unter dem frühesten Beginn des Probens abgekühlt. Dies kann direkt im Gefäß *G* geschehen, bevor dieses in das erwärmte Wasserbad *W* vorsichtig eingesenkt wird; das Petroleum darf die Wände des Gefäßes oberhalb der Auffüllmarke nicht benetzen.

Tab. IV.

Bei einem Barometerstande									erfolgt der Beginn des Probens
			von 685	bis	einschließlich	695	mm		bei + 14,0° C.
von	mehr	als	695	-	-	705	-	-	14,5
-	-	-	705	-	-	715	-	-	15,0
-	-	-	715	-	-	725	-	-	15,5
-	-	-	725	-	-	735	-	-	16,0
-	-	-	735	-	-	745	-	-	16,0
-	-	-	745	-	-	755	-	-	16,5
-	-	-	755	-	-	765	-	-	17,0
-	-	-	765	-	-	775	-	-	17,0
-	-	-	775	-	-	785	-	-	17,5

Das Eintauchen des Zündflämmchens, welches durch Anzünden eines mit Petroleum gespeisten Wattedochts des Zünders *d e* erzeugt wird, erfolgt durch Andrehen des Triebrads *b* und Drücken gegen den Auslösungshebel *h*, nachdem das Bad 54—55° erreicht hat und die Spiritusflamme *L* gelöscht ist, von $^1/_2{}^0$ zu $^1/_2{}^0$. Die Zündflamme soll so groß sein wie die auf dem Gefäßdeckel befindliche weiße Perle.

Das Zündflämmchen wird sich besonders in der Nähe des Entflammungspunktes durch eine Art von Lichtschleier etwas vergrößern, doch bezeichnet erst das blitzartige Auftreten einer größeren blauen Flamme, welche sich über die ganze freie Fläche des Petroleums ausdehnt, das Ende des Versuchs und zwar auch dann, wenn das in vielen Fällen durch die Entflammung verursachte Erlöschen des Zündflämmchens nicht eintritt.

Derjenige am Thermometer t_1 abgelesene Wärmegrad, bei welchem die Zündvorrichtung zum letzten Male, d. h. mit deutlicher Entflammungswirkung in Bewegung gesetzt wurde, ist der Flammpunkt.

c) ***Wiederholung des Probens.*** Nach Beendigung des ersten Probens ist dieses in der beschriebenen Weise mit einer anderen Portion desselben Petroleums zu wiederholen. Zuvor läßt man den erwärmten Gefäßdeckel abkühlen, währenddessen man das Petroleumgefäß zu entleeren, im Wasser abzukühlen, auszutrocknen und frisch zu beschicken hat.

Auch Thermometer und Gefäßdeckel sind vor der Neubeschickung des Petroleumgefäßes sorgfältig mit Fließpapier zu trocknen, insbesondere sind auch alle etwa den Deckel- oder den Schieberöffnungen noch anhaftenden Petroleumspuren zu entfernen.

Vor der Einsetzung des Gefäßes in den Wasserbehälter wird das Wasserbad mittels der Spirituslampe wieder auf + 55° C. erwärmt.

Weicht der wiederholt ermittelte Flammpunkt nicht mehr als 0,5° von dem zuerst gefundenen ab, so ist der Mittelwert beider Zahlen der

scheinbare Flammpunkt, d. h. derjenige Wärmegrad, bei welchem unter dem jeweiligen Barometerstande die Entflammung eintritt.

Beträgt die Abweichung des zweiten Ergebnisses von dem ersten 1° oder mehr, so ist die Prüfung zu wiederholen. Wenn alsdann zwischen den drei Ergebnissen sich größere Unterschiede als $1^1/_2{}^0$ nicht vorfinden, so ist der Durchschnittswert aus allen drei Ergebnissen als scheinbarer Entflammungspunkt zu betrachten.

d) Berechnung des auf 760 mm Barometerdruck bezogenen Flammpunkts nach Tab. V (S. 36). Jedes im Handel befindliche Leuchtpetroleum muß in Deutschland den Minimalflammpunkt von 21° bei 760 mm haben. Diesem Punkt entsprechen natürlich bei niederem Barometerstand gemäß Tab. V niedere, bei höherem Barometerstand höhere Flammpunkte. Man findet diese für jeden Druck maßgebenden Flammpunkte, wenn man in der betreffenden Spalte, z. B. bei 740 mm Druck auf 20,3°, auf diejenige Zahl in der vertikalen Reihe heruntergeht, welche in der gleichen Horizontalreihe steht, in welcher sich die Zahl 21° der Spalte 760 mm Druck befindet. Für 740 mm ist also 20,3, für 770 mm 21,4 der maßgebende, d. h. 21° bei 760 mm entsprechende Flammpunkt.

Für die Temperatur von 15,5—25,9° C. kann man den für den Normalbarometerstand gültigen Entflammungspunkt aus nachstehender Tabelle V berechnen (für höhere, bezw. niedrigere Temperaturen als die in der Tabelle berücksichtigten findet man die Korrekturen durch Interpolieren).

Hierzu sucht man zunächst in der dem jeweiligen Barometerstande entsprechenden Spalte der Umrechnungstabelle diejenige Gradangabe, welche dem beobachteten Entflammungspunkte am nächsten kommt. In der Zeile, in welcher die hiernach gefundene Gradangabe steht, geht man bis zu derjenigen Spalte, welche oben mit 760 überschrieben ist (der Spalte der fettgedruckten Zahlen). Die Zahl, bei welcher jene Zeile und diese Spalte zusammentreffen, zeigt den gewünschten, auf den Normalbarometerstand umgerechneten Entflammungspunkt an.

Beispiel.

Der Barometerstand betrage 742 mm. Da eine besondere Spalte für 742 mm in der Tabelle nicht vorhanden ist, so kommt die mit 740 mm überschriebene Spalte für die gemäß No. 4 auszuführende Ermittelung des maßgebenden Entflammungspunktes in Betracht; man findet den letzteren zu 20,3° C.

Es sei nun beim ersten Proben die Entflammung erfolgt, als das Thermometer t_1 den Wärmegrad 19,0° C. anzeigte, das erste Proben habe also, unter Berücksichtigung des dem Prober eigentümlichen Fehlers, als Entflammungspunkt ergeben . . . . . 19,0° C.;

das zweite Proben habe Entflammung bei der Thermometeranzeige 20,5° C. und demnach als Entflammungspunkt ergeben . 20,5° C.;
das hiernach erforderte dritte Proben habe endlich Entflammung bei der Thermometeranzeige 19,5° C. und demnach als Entflammungspunkt ergeben . . . . . 19,5° C.
Man erhält als Durchschnittswert für den Entflammungspunkt 19,67° C.;
derselbe wird abgerundet auf . . . . . 19,7° C.

Dieser Wert ist niedriger als der vorher ermittelte maßgebende Entflammungspunkt; das untersuchte Petroleum unterliegt somit den Beschränkungen des § 1 der Verordnung vom 24. Febr. 1882.

In der mit 740 überschriebenen Spalte findet man sodann als dem abgerundeten Durchschnittswert am nächsten kommend . . . . 19,8, ferner findet man in der Zeile, in welcher diese Zahl steht, und in der mit 760 überschriebenen Spalte die fettgedruckte Zahl . . . . 20,5.

Die letztere ist somit der auf den Normalbarometerstand umgerechnete Entflammungspunkt des untersuchten Petroleums.

Für Petroleumsorten, welche über 50° entflammen, muß höher erhitztes, ev. siedendes Wasser als Bad benutzt werden. Bei Ölen mit einer zwischen 60 und 80° liegenden Entflammungstemperatur wird der Luftraum zwischen Wasserbad und Petroleumbehälter mit einem Mineralmaschinenöl gefüllt. Das Wasserbad wird alsdann etwa 15° über den voraussichtlichen, durch einen Vorversuch annähernd ermittelten Flammpunkt des Petroleums gebracht. In Rußland ist nach Verordnung des Finanzministeriums vom März 1897 für sämtliche aus dem Baku- oder Batumgebiet versandten Petroleumsorten mit unter 85° liegendem Flammpunkt der Abelsche, für höher entflammbare Petroleumsorten der Pensky-Martenssche Prober zur Prüfung vorgeschrieben.

In Deutschland ist zwar Mindesttest für Leuchtpetroleum 21°, wie oben erwähnt, indessen werden vielfach, wie auch die Lieferungsbedingungen von Behörden zeigen, höher entzündliche Öle verlangt. Petroleum russischer Herkunft wie Nobel- oder Meteorpetroleum hat übrigens, weil es von einem benzinärmeren und kohlenstoffreicheren Rohpetroleum (Naphthenen) abstammt als pennsylvanisches Öl, stets höheren Flammpunkt (über 30°) als das gewöhnliche amerikanische Standard-Petroleum. Es ist ferner nicht, wie vielfach angenommen wird, zu schließen, daß die im Abelschen Prober verhältnismäßig niedrig, z. B. bei 21°, entflammbaren Öle unter anderen Verhältnissen, z. B. ausgeschüttet auf einem Stoff etc., bei Näherung einer Flamme schon bei derjenigen Temperatur brennen, bei welcher sie im Abel-Prober aufflammen. In letzterem sind die Bedingungen für das Entflammen beim Nähern einer Zündflamme bedeutend günstiger als bei offener Ausbreitung des Petroleums, wie ja auch in den offenen Probern das

Tab. V.

Umrechnung des bei einem beliebigen Barometerstand gefundenen Entflammungspunktes auf den bei normalem Barometerstand ihm entsprechenden Entflammungspunkt.

Barometerstand in Millimetern.																											
650	**655**	**660**	**665**	**670**	**675**	**680**	**685**	**690**	**695**	**700**	**705**	**710**	**715**	**720**	**725**	**730**	**735**	**740**	**745**	**750**	**755**	**760**	**765**	**770**	**775**	**780**	**785**
Entflammungspunkte nach Graden des hundertteiligen Thermometers																											
15,5	15,6	15,7	15,8	15,9	16,1	16,2	16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,3	17,4	17,6	17,8	18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,8	**19,0**	19,2	19,4	19,5	19,7	19,9
16,0	16,1	16,2	16,3	16,4	16,6	16.7	16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,8	17,9	18,1	18,3	18,5	18,6	18,8	19,0	19,2	19,3	**19,5**	19,7	19,9	20,0	20,2	20,4
16,5	16,6	16,7	16,8	16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,3	18,4	18,6	18,8	19,0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,8	**20,0**	20,2	20,4	20,5	20,7	20,9
17,0	17,1	17,2	17,3	17.4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18.9	19,1	19,3	19,5	19,6	19,8	20,0	20,2	20,3	**20,5**	20,7	20,9	21,0	21,2	21,4
17,5	17,6	17,7	17,8	17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,3	19,4	19,6	19,8	20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,8	**21,0**	21,2	21,4	21,5	21,7	21,9
18,0	18,1	18,2	18,3	18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,6	20,8	21,0	21,2	21,3	**21,5**	21,7	21,9	22,0	22,2	22,4
18,5	18,6	18,7	18,8	18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,3	20,4	20,6	20,8	21,0	21,1	21,3	21,5	21,7	21,8	**22,0**	22,2	22,4	22,5	22,7	22,9
19,0	19,1	19,2	19,3	19,4	19.6	19,7	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,6	21,8	22,0	22,2	22,3	**22,5**	22,7	22,9	23,0	23,2	23,4
19,5	19,6	19,7	19,8	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,3	21,4	21,6	21,8	22,0	22,1	22,3	22,5	22,7	22,8	**23,0**	23,2	23,4	23,5	23,7	23,9
20,0	20,1	20,2	20,3	20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,6	22,8	23,0	23,2	23,3	**23,5**	23,7	23,9	24,0	24,2	24,4
20,5	20,6	20,7	20,8	20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,3	22,4	22,6	22,8	23,0	23,1	23,3	23,5	23,7	23,8	**24,0**	24,2	24,4	24,5	24,7	24,9
21,0	21,1	21,2	21,3	21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,3	**24,5**	24,7	24,9	25,0	25,2	25,4
21,5	21,6	21,7	21,8	21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,7	22,9	23,1	23,3	23,4	23,6	23,8	24,0	24,1	24,3	24,5	24,7	24,8	**25,0**	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9

Petroleum wesentlich höher entflammt als im geschlossenen Apparat. Schließlich ist, abgesehen von vorstehender Tatsache, zu berücksichtigen, daß der eigentliche Brennpunkt ohnehin noch mehrere Grade höher liegt als der im Abelschen oder offenen Prober bestimmte Flammpunkt.

V. Brennpunkt.

Die Bestimmung des Brennpunktes, d. i. derjenigen Temperatur, bei welcher auf Annäherung einer Zündflamme an das Petroleum dessen Oberfläche kontinuierlich brennt, kann im offenen Abelschen Prober erfolgen. Zu diesem Zweck arbeitet man entweder von vornherein mit offenem Gefäß, indem man ein an einem Stativ befestigtes Thermometer in das Petroleum eintaucht und von Grad zu Grad ein Zündflämmchen der Oberfläche auf 1—2 Sek. nähert, ohne letztere zu berühren, oder man nimmt den Deckel des Abelschen Probers unmittelbar nach Eintritt des Entflammens ab und prüft dann mit einem Lötrohrflämmchen weiter. Irgendwie längeres Verweilen des Zündflämmchens an der Oberfläche ist vor Beginn des Brennens sorgfältig zu vermeiden.

Sofern der Flammpunkt genügend hoch liegt, hat die Kenntnis des Brennpunktes sowohl beim Petroleum als auch bei den übrigen Mineralölen überhaupt wenig Interesse. Es empfiehlt sich daher, diese Bestimmung nur bei besonderen, die Feuergefährlichkeit betreffenden Fragen, z. B. bei auffällig niedrig liegendem Flammpunkt, zur Orientierung heranzuziehen.

VI. Fraktionierte Destillation.

Diese Prüfung gibt den wertvollsten Aufschluß über die Zusammensetzung und die wirkliche Güte eines Leuchtpetroleums. Sie wird mit dem S. 10 beschriebenen gläsernen Englerschen Destillierapparat ausgeführt. Ein eben noch brauchbares Leuchtpetroleum soll höchstens zu 10 Proz. unter 150° und höchstens zu 15 Proz. über 300° destillieren, also mindestens 75 Proz. Herzfraktion enthalten. Der Destillationsbeginn soll nicht unter 110° liegen. Erhebliche Mengen über 300° siedender Teile bewirken schlechteres Brennen des Petroleums, insbesondere, wenn die Brennversuche auf längere Dauer ausgedehnt werden. Bessere Sorten Leuchtöl enthalten wenigstens 90 Proz. Herzfraktion und höchstens 5 Proz. über 300° siedende Teile.

Die Beschlüsse bezüglich der Destillation sind folgende:

Aufzufangen sind bei der Destillation die bis 150°, 150—200°, 200—250°, 250—275° und 275—300° siedenden Anteile. Der über 300° siedende Anteil ist aus der Differenz zu bestimmen.

„Siedebeginn" ist derjenige Punkt, bei welchem der erste Tropfen Destillat vom Kühlerende des Englerschen Apparates abfällt.

Als Endpunkt einer Fraktion gilt derjenige Punkt, bei dem nach wiederholtem Erhitzen auf den Fraktionspunkt höchstens 6 Tropfen aus dem Kühlrohr ablaufen.

Im allgemeinen genügt die volumetrische Fraktionierung, nur in besonderen Fällen ist Gewichtsbestimmung der Destillate erwünscht.

Die zu messenden Destillate sind natürlich auf Zimmerwärme abzukühlen.

Außer der Ermittelung der über 300° siedenden Anteile ist die Bestimmung des undestillierbaren Rückstandes im allgemeinen entbehrlich.

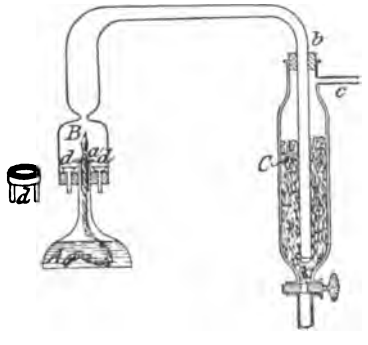
VII. Prüfung des Raffinationsgrades.

a) Ermittelung des Schwefelgehaltes. Seit der Verarbeitung des im Rohzustand stark schwefelhaltigen Ohiopetroleums auf Leuchtöl hat man bei der Prüfung des Petroleums auch die Bestimmung des Schwefels beachtet, da ein erheblicher Schwefelgehalt unangenehmen Geruch und Luftverschlechterung beim Brennen des Petroleums veranlaßt.

Die Schwefelbestimmung nach Carius ist für die vorliegenden Zwecke ungeeignet, da selbst bei schlechten Petroleumsorten der Schwefelgehalt einige Zehntelprozente nicht übersteigt, und die anzuwendenden zu großen Öl- und Salpetersäuremengen leicht Sprengungen des Glasrohrs bewirken würden.

Geeigneter für diese Bestimmungen ist das in Anlehnung an Allens Vorschlag von Heussler, Kissling und Engler bearbeitete Verfahren, welches auch in ähnlicher Form zur Schwefelbestimmung im Leuchtgas benutzt wird. Das hier beschriebene Verfahren Fig. 19 ist das von C. Engler modifizierte (Chem.-Ztg. 1896, 197); es beruht auf der Verbrennung des Petroleums auf kleiner Lampe, Absaugen der Verbrennungsgase und Absorption derselben von einer durch Lufteinleiten entfärbten, unterbromigsaures Kali enthaltenden Lösung von Brom in Kalilauge oder Kaliumkarbonat (5 Proz.), Fällung und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure als Baryumsulfat. Der kleine Petroleumbehälter *A* ist mit Docht und Dochthülse versehen. Der Lampenzylinder *B* setzt sich in der angeschmolzenen Röhre *b* bis zum Boden des Absorptionsbehälters *C* fort, welcher mit ausgesiebten, etwa erbsengroßen Glas-

Fig. 19.



stückchen und der Absorptionslösung gefüllt ist. Am Halse von *C* befindet sich das mit Aspirator zu verbindende Saugrohr *c*; das Rohr *U* sitzt luftdicht mittels Korken in *C*. Lampenzylinder *B* ist auf den Hals von *A* mittels Korken aufgesetzt, in welch letzterem die Metallkapsel *d* so befestigt ist, daß die durch die beiden Röhrchen eingesaugte Luft sich in dem ringförmigen Raum derselben verbreitet und durch das oben aufgelegte Drahtnetz oder durchlochte Metallsieb gleichmäßig verteilt zur Flamme tritt. Der kleine Petroleumbehälter faßt ca. 100 ccm Öl und hat absichtlich breiten Querschnitt erhalten, damit während des Brennens das Niveau des Öles nicht zu sehr wechselt und gleichmäßiges Brennen stattfindet. Der Abstand des Flämmchens vom Boden beträgt 9 cm.

Die Absorptionsflüssigkeit oxydiert die schweflige Säure der Verbrennungsgase ausgezeichnet, ist leicht vollkommen schwefelfrei zu erhalten und bietet nicht mehr die Gefahr, durch Bildung von Bromdämpfen Kautschuk etc. anzugreifen; die Gase kommen ohnehin vor ihrer Absorption nur mit Glas in Berührung. 20 ccm der Flüssigkeit genügen zur Beschickung des Absorptionsglases.

Die Arbeit mit dem Apparate ist sehr einfach: Man füllt den Behälter mit dem Öl, wägt, zündet den Docht an, setzt den Zylinder über und saugt die Luft gerade so rasch hindurch, daß das Ölflämmchen, ohne zu rußen, brennt. Zu heftiges Saugen bewirkt leicht Fortreißen der Absorptionsflüssigkeit. Der Sicherheit halber kann zwischen Absorptionsglas und Aspirator noch ein leeres Fläschchen eingeschaltet werden.

Da in Laboratoriumsräumen die Luft schon oft schwefelhaltig ist, zumal wenn man Gas brennt, so verbindet man in solchen Fällen die beiden Zuleitungsröhrchen bei *d* mittels eines T-Röhrchens mit einer Luftzuleitungsröhre, die mit dem Freien kommuniziert, so daß nur reine Luft eingeführt wird. In 5 Stunden, wobei eine besondere Aufsicht unnötig ist, verbrennen 10—12 g Öl, eine genügende Menge für alle Petrole, die nicht einen abnorm niedrigen Schwefelgehalt aufweisen. Nach beendigtem Versuch wird der Ölbehälter zurückgewogen, dadurch der Ölverbrauch bestimmt und die Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefäß durch Öffnen des Hahns abgelassen, zum Ausspülen wieder ca. 20 ccm Wasser eingegeben, Luft durchgesaugt und wieder abgelassen, welche Operation noch ein- oder zweimal wiederholt wird. Man erhält so zusammen höchstens 100 ccm Flüssigkeit, die nur ca. 1 g Kalisalz enthält. In dieser wird man die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise als Baryumsulfat bestimmen. Es kann nun sofort wieder frische Absorptionsflüssigkeit eingesaugt und eine neue Bestimmung ausgeführt werden. Dabei ist es nicht nötig, die Zylinderröhre *B b* aus dem Gefäße *C* herauszunehmen.

F. Fischer (Zsch. angew. Chem. 1897, S. 302) hat ein dem obigen Verfahren ähnliches zur Schwefelbestimmung in Solaröl etc. vorgeschlagen, bei dem die Verbrennungsgase in einem schräg auf der Lampe ruhenden Allihnschen Kühler ohne Benutzung einer Luftsaugevorrichtung abgekült werden.

Ein gutes Leuchtpetroleum soll nicht über 0,02 Proz. Schwefel enthalten. Die von Engler u. a. vor einigen Jahren geprüften Leuchtpetroleumsorten, auch solche aus Ohiopetroleum, welches jetzt sehr vollkommen entschwefelt wird, entsprachen diesen Bedingungen.

Heussler und Dennstedt (Angew. Chemie 1904 H. 9) weisen auf den Gehalt an Ätherschwefelsäuren im Petroleum, herrührend von dem Raffinieren des Petroleums mit Schwefelsäure, hin und halten die Ätherschwefelsäuren für die Ursachen der Dochtverkohlung, indem diese Säuren beim Verbrennen Schwefelsäure geben.

b) Säuerungsprobe. Ein gut raffiniertes Petroleum darf, mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,73 geschüttelt, die Säure höchstens sehr schwach gelblich färben.

Nach dem von der Bakuer Abteil. der Kaiserl. Russ. Techn. Ges. empfohlenen Verfahren schüttelt man 100 Vol. des nicht über 32° warmen Petroleums im Glaszylinder (mit eingeriebenem Stöpsel) mit 40 Vol. der Säure 2 Min. lang, läßt die Säure in einem Scheidetrichter niederfallen und zieht dieselbe nachher in ein Gläschen ab, um dort ihre Farbe mit der Farbe einer gleich dicken Schicht von Flüssigkeiten bestimmten Färbungsgrades mit bloßem Auge zu vergleichen. Die Normalfarbflüssigkeiten, verschieden konzentrierte Lösungen von Bismarckbraun in Wasser, werden so hergestellt, daß man zunächst 0,5 g des Azofarbstoffs in 1 l Wasser löst und dann 10 Typen bereitet. Die lichteste Marke entsteht durch Vermischen von 1 Tl. obiger Lösung mit 99 Tl. Wasser, enthält also 0,0005 Proz. Bismarckbraun, Marke 2 enthält 2 Tl. der Grundlösung und 98 Tl. Wasser, bezw. 0,001 Proz. Farbstoff etc.; die dunkelste Marke 10 endlich besteht aus 10 Tl. der Grundlösung und 90 Tl. Wasser, hat also einen Farbstoffgehalt von 0,005 Proz. Je nach der Farbstofflösungsmarke nun, welcher die Farbe des Säureauszuges entspricht, wird der Raffinationsgrad des Petroleums mit derselben Zahl bezeichnet. Die Lösungen von Bismarckbraun in Wasser sind ziemlich unveränderlich, wenn man sie in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Es wurde weiter konstatiert, daß die Reinigung eines gewöhnlichen Petroleumdestillates mit 0,50 Proz. Schwefelsäure von 66° Bé. genügt, um ein der Marke 2 entsprechendes Petroleum zu erhalten, und daß man bei Erhöhung der zum Raffinieren verwendeten Schwefelsäuremenge bis auf 0,75 Proz. die Marke des Petroleums verbessert; eine Weiter-

vergrößerung des Säurezusatzes bleibt dagegen wirkungslos. Bei der Untersuchung verschiedener Handelspetrole zeigte sich, daß die meisten Produkte bei der Prüfung mittels der von der Kommission vorgeschlagenen Säureprobe den ersten 8 Marken entsprachen; es wurde also die Marke 8 als Grenzzahl angenommen, und es sollen Petrole, welche einen dunkleren Säureauszug ergeben als der, welcher diese Marke entspricht, für nicht marktfähig betrachtet werden.

c) Säurebestimmung. In neutralisiertem Alkoholäther gelöst, muß das Petroleum (100 ccm) bei Gegenwart von Phenolphthalein auf Zusatz der ersten Tropfen $^1/_{10}$ N. alkoholischer Natronlauge sofort Rotfärbung geben.

d) Gegenwart naphthensaurer und sulfosaurer Salze wird durch die sog. Natronprobe qualitativ festgestellt. Diese Probe beruht darauf, daß die genannten im Petroleum gelösten Salze, welche die Brennfähigkeit ungünstig beeinflussen, durch Schütteln des Petroleums mit verdünnter Lauge in die alkalische Lösung gehen und in dieser Lösung durch Mineralsäuren ausgeschieden werden; sie wird, wie folgt, ausgeführt: 300 ccm Petroleum werden mit 18 ccm Natronlauge von 2° Bé. (spez. Gew. 1,014) in einem $^1/_2$ Liter-Kolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel im Wasserbad auf etwa 70° erwärmt und dann 1 Min. tüchtig durchgeschüttelt. Dann wird die abgesetzte Lauge im Scheidetrichter abgetrennt und nach völliger Klärung eventuell durch Filtration in 2 Portionen in Reagensgläser geteilt. Dann wird zur einen Portion aus einer Tropfflasche konz. Salzsäure so lange zugetropft, bis Lackmuspapier oder Methylorange eben rot gefärbt wird. Alsdann setzt man zu der zweiten Portion des Laugenauszuges die gleiche Zahl Tropfen Salzsäure und beobachtet sofort nach dem Ansäuern, ohne daß man irgend welche Zeit verstreichen läßt, ob durch die Flüssigkeit hindurch Petitdruck noch deutlich lesbar ist. Ist dieses der Fall, so ist die Probe frei von nennenswerten Mengen der genannten Salze, im anderen Fall ist der Aschengehalt des Petroleums nach d) zu ermitteln. Denn nicht immer ist ein ungünstiger Ausfall der Natronprobe ein Beweis für das Vorhandensein jener Salze. Durch längere Belichtung unter Lufteinwirkung wird Petroleum schon so sauer, daß es einen ungünstigen Ausfall der Natronprobe gibt.

e) Zur Ermittelung des Aschengehalts destilliert man in einer Retorte, durch deren Tubus man allmählich mittels Scheidetrichters das Petroleum zugibt, $^1/_2$ oder 1 Liter Petroleum, bis schließlich noch 10 ccm Petroleum zurückbleiben. Diese bringt man in eine tarierte Platinschale, spült mit Benzin nach und verdampft bezw. verascht den in der Schale verbleibenden Rückstand. Gute Petroleumsorten enthalten höchstens 2 mg Asche pro Liter.

f) Das sog. Brechen des Petroleums wird bisweilen bei längerem Stehen desselben beobachtet und beruht auf der Anwesenheit schwefelsauren Natriums oder sulfosaurer Salze, welche durch Filtration abgetrennt werden und alsdann näher zu prüfen sind.

VIII. Gehalt an Karbüren.

Nach G. Krämer und Böttcher und neueren Versuchen von M. Weger (Chem. Industr. 1905, S. 24) ist der nach S. 23 bestimmte Gehalt an ungesättigten bezw. in konz. Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffen ein wichtiger Maßstab für die Beurteilung der Güte eines Leuchtöls. Die genannten Kohlenwasserstoffe bewirken insbesondere Rotfärbung der Flamme und finden sich am reichlichsten in galizischem und rumänischem Erdöl.

IX. Brennprobe und Leuchtwertbestimmung.

Man stellt die Brennversuche zweckmäßig auf einem Bunsenschen Photometer mit Lummer-Brodhunscher Prismenablesung an, wie solches von der Vereinigung der Gas- und Wasserfachmänner Deutschlands offiziell zur Prüfung des Leuchtgases vorgeschrieben ist. Für die Ausführung der Petroleumprüfungen ist folgendes zu beachten[1]):

1. Die Konstruktion der Lampe, auf welcher das Petroleum brennt, beeinflußt die Leuchtkraft und Brennfähigkeit des Materials. Insbesondere beeinflussen Art der Luftzuführung, Höhe der Zylindereinschnürung über dem Brennerrand und sonstige Zylinderform, die Art des Dochtes etc. in mehr oder weniger erheblichem Maße das Ergebnis. Man muß daher tunlichst beim Brennversuch die für die praktische Benutzung des zu prüfenden Petroleums in Frage kommende Lampenkonstruktion wählen, insbesondere aber bei vergleichenden Bestimmungen die zu prüfenden Petroleumsorten stets auf der gleichen Lampenart brennen. Der zu benutzende neue Docht muß vor der Prüfung 20 Stunden in dem Petroleum gelegen haben.

An den Versuchslampen sind immer möglichst weite Ölreservoire anzubringen, damit der Höhenunterschied zwischen Brennerrand und Ölniveau sich während des Brennens möglichst wenig ändert.

Als Versuchslampe dient im allgemeinen ein 14 mm-Rundbrenner. Für Öle, welche zur vollkommenen Verbrennung einer größeren Luftzufuhr bedürfen, wie z. B. naphthenreiche russische, gali-

[1]) S. a. Eger, „Die Destillationsprodukte des Erdöls in ihrer Verwendung als Leuchtöl", Chem. Revue 1899, S. 81, sowie Abschnitt „Lichtmessung" S. 651, II. Bd., Böckmann-Lunge und vorläufige Deutsche Verbands-Beschlüsse 1904.

zische Öle u. s. w., sind vorteilhaft Kosmosbrenner (Schuster & Beer) zu verwenden.

2. Einstellung der Flammenhöhe. Einige Petroleumsorten, insbesondere das russische Nobelpetroleum, bedürfen zur vollen Entfaltung ihres Brennwertes zu Anfang des Brennens der Einstellung einer niederen Flammenhöhe. In den ersten 5 Minuten ist die Höhe der Flamme etwa bis zur Einschnürung des Zylinders zu stellen, dann erfolgt langsames Höherstellen in der ersten Viertelstunde bis zur größtmöglichen Höhe, d. h. bis bei weiterem Höherstellen Zucken der Flamme oder Rußen eintritt. Die Einschnürungshöhe am Zylinder ist so zu wählen, oder der Zylinder ist so zu stellen, daß bei voll entwickelter Flamme das Maximum der Leuchtkraft erzielt wird.

3. Die Messungen der Lichtstärke beginnen erst nach Einstellung der vollen Flammenhöhe und mehrstündigem Brennen (2 oder 3 Stunden). Bei genauen Ermittelungen werden sie nach 4, 5, 6 oder mehr Stunden wiederholt.

Die mangelhafte Brennfähigkeit mancher Petroleumsorten, insbesondere solcher mit hohem Gehalt an über 270° siedenden Teilen, zeigt sich gewöhnlich erst bei längerem Brennen. Die Lichtstärke nimmt bei derartig mangelhaften Petroleumsorten nach mehreren Stunden Brennens erheblich ab.

Nach Vornahme der einzelnen Messungen soll man die Flammenhöhe nicht wieder auf das ursprüngliche Höhenmaß einstellen, nur $^1/_4$ Stunde vor der ersten Messung ist sie noch einmal auf ursprüngliche Höhe einzustellen.

4. Den Verbrauch an Petroleum stellt man im allgemeinen durch Wägung des Petroleumbassins vor und nach Beendigung des Brennversuchs, nur bei genauer Bestimmung nach jeder photometrischen Messung, fest. Man gibt außer der mittleren Lichtstärke und dem Gesamtverbrauch auch den Verbrauch pro Kerzenstunde an und beobachtet gleichzeitig die Höhe und das Gewicht der verkohlten Dochtschicht. Beobachtungen über Entwicklung von Geruch durch das brennende Petroleum werden gleichfalls notiert.

5. Bei besonders eingehender Prüfung eines Petroleums ist durch eine Destillationsprobe desjenigen Teils des Petroleums, welches nach dem Verbrennen der Hälfte des Öls in der Lampe zurückbleibt, noch ein Urteil über die gleichmäßige Zusammensetzung des Öls vor und nach dem Brennen herbeizuführen.

6. Als Lichteinheit dient bei den Brennversuchen die Hefner-Alteneck-Amylacetatlampe, deren Flamme bis zur vorgeschriebenen Höhe eingestellt wird. Der Arbeitsraum ist sorgfältig zu ventilieren, wenn die Lichtemission dieser Lampe nicht schwanken soll. Wo elektrischer

Strom und die erforderlichen Meßapparate vorhanden sind, benutzt man als Normale eine elektrische Glühlampe, deren Kerzenstärke von Zeit zu Zeit mit der Hefnerlampe verglichen wird.

7. Ohne praktische Brennversuche können physikalische und chemische Prüfungen — bei normalen Siedegrenzen des Petroleums — nur dann Aufschluß über den Brennwert geben, wenn die Herkunft des Petroleums zweifellos feststeht.

8. Beispiele: Auf einem Stobwasserbrenner (14 mm) zeigte amerikanisches Whater White-Petroleum nach der 1. Stunde 18,8, nach der 3. Stunde Brennens 18,7 Hefnerkerzen Lichtstärke. Für kaukasisches Nobelpetroleum waren die entsprechenden Lichtstärken 14,9 und 14,7 HK.

Auf einem Patent-Reform-Rundbrenner zeigte Whater White 21,7 bezw. 21,3 HK. und Nobelpetroleum 18,2 bezw. 18,2 HK. Der Verbrauch war pro Stunde und HK. für Whater White beim Stobwasserbrenner 2,81, beim Patent-Reformbrenner 2,71, für Nobelpetroleum 3,24 bezw. 2,90. Zu beachten ist aber, daß Whater White wesentlich teurer ist als Nobelpetroleum und daß dieses mehr mit dem gewöhnlichen amerikanischen Standard-Petroleum in Wettbewerb tritt.

X. Löslichkeit in absolutem Alkohol.

Das Leuchtpetroleum ist im doppelten Volumen absolutem Alkohol, meistens auch in noch geringeren Mengen Alkohol bei Zimmerwärme leicht löslich. Nach Aisinman[1]) mischen sich sogar sämtliche Erdölfraktionen bis zum spez. Gew. 0,835, d. i. fast die meisten Leuchtpetroleumsorten, in jedem Verhältnis mit absolutem Alkohol.

D. Putzöle aus Rohpetroleum.

Als Putzöle werden in der Regel entweder die etwa zwischen 100 und 150° oder die etwa zwischen 200 und 250° siedenden, in den wertvolleren Produkten (Leuchtöl, Schmieröl) nicht unterzubringenden Teile des Rohpetroleums benutzt, indessen finden Abweichungen von den angeführten Siedegrenzen nach oben und unten in einer nicht unerheblichen Zahl von Fällen statt. Unter den ersteren benzinartigen Produkten finden sich z. B. öfter Produkte, welche, wie das gewöhnliche Petroleumbenzin, schon bei 70° zu sieden beginnen. Entsprechend ihren Siedegrenzen sind die Putzöle entweder in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol oder nur im doppelten Volumen Alkohol löslich. Solche Pro-

[1]) Dingler 1895, Bd. 297, Heft 2 und Chem. Revue 1897, Heft 12 u. 13.

dukte, welche der Schmierölgrenze nahe stehen, sind zum geringen Teil in 2 Volumen absolutem Alkohol unlöslich.

Je nach den Bedürfnissen der einzelnen Betriebe, dem besonderen Verwendungszweck, werden verschiedene Anforderungen an den Grad der Feuergefährlichkeit, die Farbe etc. gestellt. Verfälschungen mit anderen Ölen kommen bei der Billigkeit der Putzöle kaum in Frage und würden im übrigen, wie unter „Benzin", „Schmieröl" etc. beschrieben, gegebenenfalls nachzuweisen sein. Die spez. Gewichte der Putzöle werden wie diejenigen der übrigen Petroleumprodukte mittels amtlich geeichter Aräometer bestimmt. Die Flammpunkte werden, je nachdem leichter oder schwerer brennbare Produkte vorliegen, mit dem Abelschen oder dem unter Schmieröl beschriebenen Pensky-Martensschen Prober bestimmt. Etwaige andere zur Identitätsprüfung, in Rücksicht auf bestimmte Lieferungsvorschriften oder Vorschriften für den Transport vorzunehmende Prüfungen werden gleichfalls nach den bei den übrigen Mineralölen üblichen Methoden ausgeführt. Hierher gehören Bestimmungen des Brennpunktes, des Flüssigkeitsgrades u. s. w. Die Flammpunkte der über 200° siedenden Putzöle, welche wohl am häufigsten vorkommen, liegen, je nach der Höhe der Siedegrenzen, zwischen 70 und 155° im Pensky-Apparat (vereinzelt bei 38°), in der Mehrzahl jedenfalls unter 100° und zwischen 80 und 162° im offenen Tiegel. Von 12 zu statistischen Erhebungen über die Feuergefährlichkeit geprüften Putzölen siedeten nur 2 unter 100°. Die Flammpunkte dieser Öle lagen natürlich weit unter 0°.

E. Gasöle aus Rohpetroleum.

Die zur Gaserzeugung dienenden Gasöle werden durch Zersetzung in glühenden Retorten auf Ölgas verarbeitet; sie sind nicht nur aus dem Rohpetroleum, sondern auch aus dem, letzterem verwandten Braunkohlenteer und Schieferölteer zu gewinnen. Sie sind hell- bis braungelbe, sehr dünnflüssige Öle, welche auf der Grenze zwischen Leuchtpetroleum und Schmieröl stehen, also etwa zwischen 200 und 300° C. sieden. Im doppelten Volumen Alkohol sind sie meist zum größeren Teil bei Zimmerwärme löslich. Die vereinzelter vorkommenden, niedriger siedenden Gasöle sind wie Petroleum im doppelten Volumen Alkohol leicht löslich.

Spezifisches Gewicht, Siedegrenzen, Flammpunkt dieser Öle werden zur allgemeinen Information über den Charakter der Öle oder für Identitätskontrolle nach den früher beschriebenen Methoden bestimmt. Der Wert der Gasöle wird in erster Linie, da die Prüfung auf Verfälschungen kaum in Frage kommt, nach ihrem Vergasungswert, d. h. Gasausbeute

und Lichtstärke des gewonnenen Gases, beurteilt. Zu diesem Zwecke dienen kleine Versuchsgasanstalten, deren Einrichtung freilich mit nicht unerheblichen Kosten verknüpft und daher nur für größere Fabriken und andere mit großen Mitteln ausgestattete Institute in Frage kommt. Um auch mit kleineren Mitteln im Laboratorium den Vergasungswert eines Gasöles bestimmen zu können, hat Wernecke vor einigen Jahren einen Laboratoriumsapparat für die genannten Zwecke konstruiert, bei welchem die Gas- und Teerausbeute von 100 ccm Öl bestimmt wird. Dieser Apparat (s. Fig. 20) ist von Helfers[1]) ausprobiert und sehr zweckentsprechend befunden worden. Das Urteil von Helfers ist von einzelnen Praktikern der Mineralölindustrie, z. B. Eisenlohr bestätigt worden. Andere namhafte Techniker dieser Industrie halten den Apparat jedoch für ungeeignet, weil die auf ihm festgestellten Gas- und Teerausbeuten sowie die Qualitäten des erhaltenen Gases den im Großbetrieb erhaltenen Ergebnissen nicht parallel laufen. Es sind mithin noch weitere Urteile, insbesondere Publikationen über die Brauchbarkeit des Apparates abzuwarten.

Die Handhabung des Apparates ist folgende:

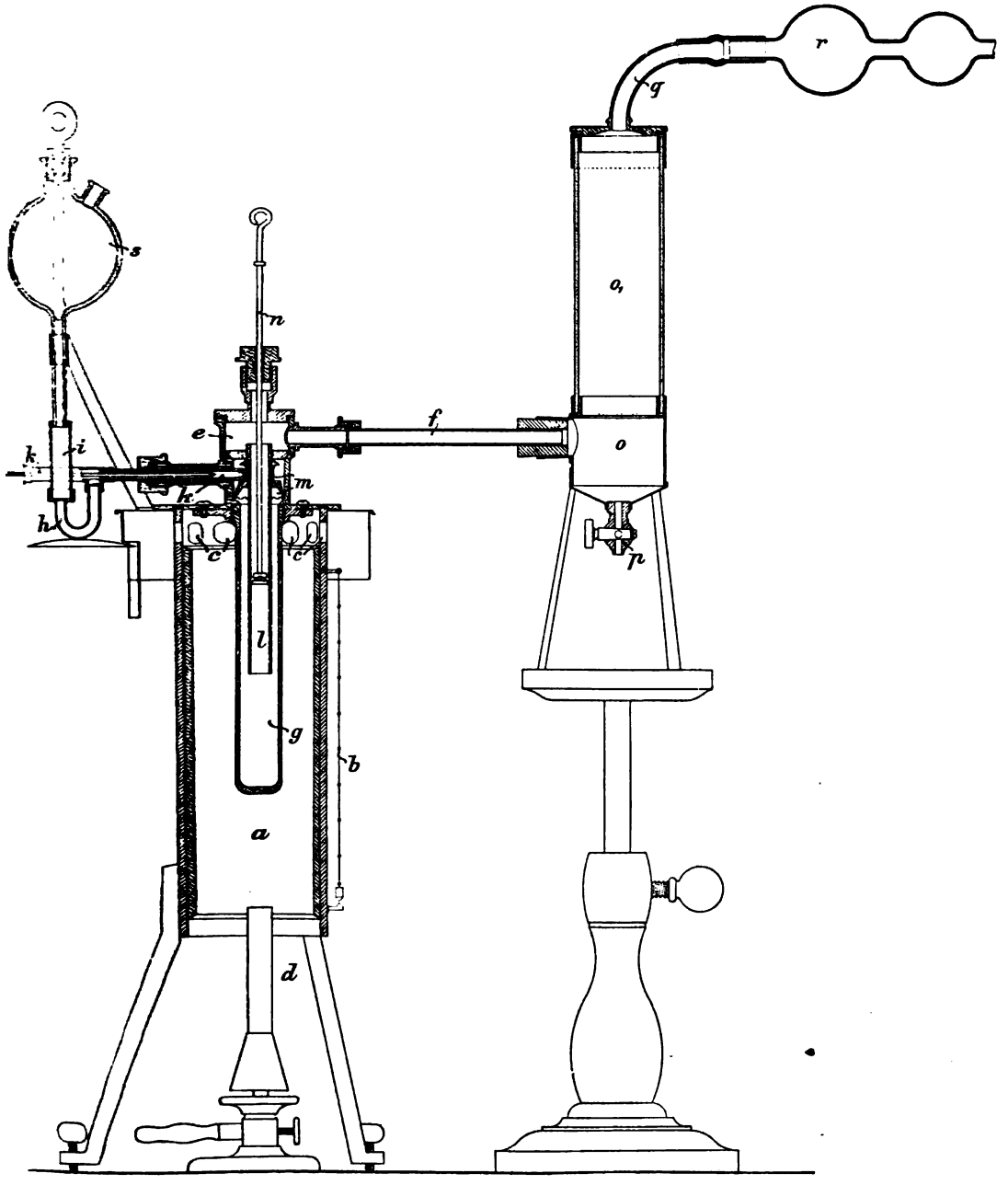
Das zu prüfende Öl wird in den Hofmannschen Fülltrichter gegeben und gelangt von dort durch den Glaszylinder *i* und das U-Rohr *h* nach der Vergasungsretorte *g*. Zur Ermittelung der vergasten Ölmenge wird die Füllvorrichtung *s i h k* vor und nach dem Versuch gewogen. Retorte *g* und Teerabscheider $o o_1$ werden gleichfalls zur Bestimmung der Koks- und Teermenge vor und nach dem Versuch gewogen. Um eine tropfenweise Zufuhr des Öls zu den heißen Retortenwandungen zu ermöglichen, ist in *k* das mittels Schraube zu regulierende Nadelventil angebracht.

Nach Anheizung der im Ofen *a* befindlichen Retorte durch den Brenner *d* auf Rotglut wird die Nadel zunächst so weit als angängig zurückgeschraubt. Die Ölfüllung ist durch Drehen des Glasstabes im Fülltrichter so zu bemessen, daß das Öl im Zylinder *i* stets in der Nähe der Nullmarke schwankt und während des Versuchs 10—30 Tropfen Öl per Minute vergasen. Die Tropfenzahl ist nach der Beschaffenheit des Öles zu bemessen; sie wird bestimmt, während sich der Zylinder *i* bis zur Nullmarke mit Öl füllt. Während der Vergasung sind Schwankungen in der Tropfenzahl und Heizung tunlichst zu vermeiden.

Die Öltropfen gelangen vor Eintritt in den Retortenraum zunächst auf die Verteilungsglocke *m*, von welcher aus sie auf die rotglühenden Retortenwände herabfließen. Die entstehenden Gase und Teerdämpfe gelangen durch das Abzugsrohr *f* nach dem Teerabscheider $o o_1$, und

[1]) Angew. Chem. 1896, S. 451.

Fig. 20.



durch q nach dem Kondensationsrohr r. Die Gase ziehen von hier nach dem Gasometer, welcher zur Sammlung und Messung des entwickelten Gases dient.

Verstopfungen des Abzugsrohrs l der Retorte machen sich durch Steigerung des Drucks am Ölniveau im Füllzylinder i bemerkbar, sie werden durch den Schaber n ohne Unterbrechung des Versuchs beseitigt. Die Vergasung ist normal, wenn das entweichende Gas braun und der Teer dunkel gefärbt sind; weiße Farbe des Gases und hellbraune Farbe des Teers deuten auf unvollkommene Verbrennung hin.

Der Lichtwert des Gases, berechnet auf eine mittlere Gasausbeute von 50 cbm und 100 kg Öl, ergibt sich aus folgender Formel, in der A die Gasausbeute, C den Kokerückstand, T die Teermenge von 100 kg Öl und L die beim Photometrieren beobachtete Lichtstärke des Gases darstellt:

$$L_{50} = L + \frac{(A - 50)(C + T)}{100}.$$

Bei Benutzung einer Hefnerkerze lautet die auf Vereinskerzen bezogene Formel, da eine VK. = 1,2 HK. ist:

$$L_{50} = L + \frac{(A - 50)(C + T)}{100} \cdot 1{,}2.$$

Die Formel gilt nur für normale Vergasung; hat also Destillation stattgefunden und ist dadurch die Gasausbeute unter 45 cbm gesunken, oder ist die letztere durch zu weitgreifende Zersetzung zu hoch gestiegen, so ist die Formel ungültig.

Beschreibung eines praktischen Vergasungsversuches mit Mineralölen.

Die Vergasung wurde in einem eingemauerten Normal-Ölgasofen genau den Vorschriften des Konsumenten entsprechend durchgeführt.

Die Gasretorten waren mit Le Chatelierschen Thermoelementen ausgestattet, damit während des ganzen Ganges der Vergasung die Temperatur beobachtet werden konnte.

Der Ofen und die Leitungen waren durch eine Vorvergasung mit Braunkohlenöl in allen Teilen auf Gleichgewicht eingestellt und wurden während des Vergasens der Probe so lange mit dem aus dem zu prüfenden Mineralöl hergestellten Gas durchgespült, bis sicher nur dieses Gas in allen Leitungen vorhanden war.

Das Ölquantum soll im allgemeinen zu einer gleichmäßigen Vergasung während wenigstens 60 Minuten reichen. Im vorliegenden Fall reichte es nur zu einer Versuchsdauer von 40 Minuten. Gasmengen,

Temperaturen und Ölzulaufsgeschwindigkeit wurden von 10 zu 10 Minuten gemessen.

Den Verlauf der Beobachtungen und das Verhalten eines aus Rohpetroleum hergestellten normalen Gasöls ergibt nachfolgende Niederschrift der Feststellungen bei einem Vergasungsversuch:

Temperaturen der oberen Retorte	Grenzwerte	670—690°
	Mittelwert	680°
Temperaturen der unteren Retorte	Grenzwerte	740—750°
	Mittelwert	745°
Versuchsdauer in Minuten		40
Vergaste Ölmengen i. kg		12,91
Erzeugte Gasmenge in m^3 (gemessen an der Gasuhr)		7,70
Erzeugte Teermenge in der Zeit i. kg (im Teerabscheider gewogen)		4,45
Gasölverbrauch pro 1 Stunde i. kg		19,37
Gaserzeugung pro 1 Stunde i. m^3		11,55
Aus 100 kg Öl werden mithin erhalten:		
Gas i. m^3		59,64
Gas i. kg		34,47
Das Gas hat im Brenner No. 60 (d. i. bei stündlichem Gasverbrauch = 35 L) eine Lichtstärke von Hefnereinheiten HE. (4 Messungen in Abständen von je 10 Minuten)		11,3

Mithin entspricht das Öl bis auf den Teergehalt den Anforderungen der Preußischen Bahnverwaltungen (Lichtstärke und Gasausbeute sind sogar höher).

Über Gasöle aus Braunkohlenteer und Schieferteer siehe S. 70.

F. Transformatorenöle.

(Literatur: Holde, Mitteilungen 1904, S. 147.)

Die Transformatoren der elektrischen Kraftanlagen werden vielfach zur Vermeidung des Überschlagens von Funken zwischen den Drahtwicklungen, wie dies leicht bei feuchter Luft eintreten kann, in bedeckten Behältern vollständig in Öl eingestellt. Die Ölfüllung solcher Behälter beträgt oft mehrere Kubikmeter.

Das für Transformatoren benutzte Öl muß sorgfältig von Wasser und Mineralsäuren befreit sein, damit es gut isoliert und das Kupfer sowie die Baumwollumspinnung nicht angreift. Auch muß es möglichst wenig verdampfbar sein, da es sich in den Transformatoren bis auf etwa 80° erhitzt und bei ziemlich großer Oberfläche benutzt wird. Einzelne Werke verlangen z. B. Flammpunkte über 160° (offener Tiegel)

von Transformatorenölen. Bei mehrstündiger Erhitzung auf 100° soll das Öl keine Zersetzungen oder Niederschläge an den kalten Wandungen zeigen, es soll aber in der Winterkälte, welcher der Transformator ausgesetzt ist (— 15°), bequem flüssig sein.

Meistens wird schweres Harzöl, wohl weil es billiger als Mineralöl ist, als Transformatorenöl benutzt; indessen werden auch die hochsiedenden destillierten Öle des Rohpetroleums, d. s. Mineralschmieröle (deren nähere Beschreibung s. unter „Schmiermittel", S. 81) neuerdings für den vorliegenden Zweck nicht nur benutzt, sondern auch von namhafter Seite als besser geeignet bezeichnet. Ein Mineralöl vom fe. = 9,8, spez. Gew. = 0,8825, fp. Pensky = 185°, das nach 5-stündiger Erwärmung auf 100° im Apparat von Holde (s. S. 107) 0,06 Proz., nach 2-stündiger Erwärmung auf etwa 170° nur 1 Proz. Verdampfungsverlust gibt, hat sich z. B. als typisches Transformatorenöl nach den Feststellungen der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft zu Berlin bewährt. Nach Mitteilungen anderer Elektrizitätswerke sollen die für Transformatoren benutzten Mineralöle eine Zähigkeit kleiner als 8 bei 20° (Engler) haben. Da aber in Wirklichkeit weit zähflüssigere Harzöle zur Transformatorenfüllung benutzt werden und auch die als Transformatorenöle angebotenen Mineralöle meistens wesentlich zähflüssiger sind, so dürfte jene Angabe doch cum grano salis zu betrachten sein. Wahrscheinlich wird die Zähigkeit leichter Maschinenöle oder Spindelöle, 8—20 bei + 20° (Engler), genügen.

Gerade die bisher noch häufig benutzten Harzöle zeigen erheblich stärkere Verdampfbarkeit bei 100° und 170° als zähflüssige und selbst leichtflüssige Mineralöle. Bei 100° zeigen nämlich schwere Harzöle nach 5-stündiger Erhitzung 0,4—0,8 Proz., Mineralöle (fe. = 6—44) nur 0,05 bis 0,10 Proz. Verdampfungsverlust. Bei 2-stündigem Erhitzen auf 170° (Anilinbad) verdampfen von schweren Harzölen 5,6—7,4 Proz., von Mineralölen (fe. = 10—44) nur 0,5—1 Proz. Noch leichtflüssigere Mineralöle zeigen stärkere Verdampfung. Weit stärker verdampfen bei 100° die sehr leichtflüssigen Braunkohlenteeröle; sie erscheinen daher für vorliegenden Zweck nicht sehr geeignet. Bei Verwendung von Harzölen soll wegen ihrer leichten Verdampfbarkeit darauf geachtet werden, daß die Transformatoren nicht warm werden.

Die Übereinstimmung von Wiederholungsversuchen ist bei Verdampfungsversuchen nach dem S. 107 beschriebenen Verfahren bei gleichen Materialien befriedigend. Sämtliche hellen Mineralschmieröle, nicht aber die Harzöle, genügen bezüglich Flammpunkt und Verdampfbarkeit den an Transformatorenöle gestellten Anforderungen (fp. > 160° im offenen Tiegel). Die Verdampfbarkeit soll nach 5-stündigem Erwärmen des Öles auf 100° 0,1 Proz. nicht überschreiten.

Zwischen der Höhe des Flammpunktes, des Brennpunktes und der Größe der Verdampfbarkeit bei 100° bestehen nicht ganz regelmäßige Beziehungen. Mit wachsendem Flammpunkt (offener Tiegel) und Brennpunkt nimmt die Verdampfungsmenge in der Regel ab, während für den Pensky-Apparat, welcher schon geringe Dampfmengen empfindlich anzeigt, diese Beziehung nur in der geringeren Zahl der Fälle zutrifft.

Außer für Transformatoren werden sog. „Schalteröle" zur elektrischen Isolierung, insbesondere Verhütung der Funkenbildung bei Schaltern für Einschaltung sehr hoch gespannter Ströme benutzt. Für diese Zwecke müssen völlig wasser- und säurefreie und insbesondere sehr schwer verdampfbare, also erst bei starker Erhitzung entflammbare Öle, am besten flüssige Zylinderöle, benutzt werden.

Die elektrische Prüfung des Transformatorenöls auf seine Brauchbarkeit als Isolationsmaterial[1]) erfolgt nicht durch Bestimmung seines Isolationswiderstandes, sondern durch Messung der Spannung, die notwendig ist, damit eine Ölsäule bestimmter Länge durchgeschlagen wird. In einem mit dem Probeöl gefüllten Gefäß von 200 ccm Inhalt und 3 cm Durchmesser wird eine Funkenstrecke angeordnet, und es wird die Spannung gemessen, bei welcher Funken überspringen. Die Tauchtiefe der Funkenstrecke muß bei den Versuchen immer dieselbe sein; die Funkenkugeln sollen glatt poliert sein. Wasser- oder Luftblasen und kleine Fasern beeinflussen in hohem Grade das Meßresultat.

G. Heizöle (Masut, Astatki).

(Literatur: Zaloziecki-Lidow, Naphtha 1904, No. 21/22.)

Wassergehalt. Wird, wie unter Rohöl beschrieben, entweder durch Verdünnen mit Benzin oder durch Destillieren von 100 g oder 100 ccm Masut nach Hinzufügen von 20—30 ccm entwässertem Benzin und Auffangen der bis 150° abdestillierten Fraktion in einer in $^1/_{10}$ ccm geteilten Bürette bestimmt. Die Wassermenge wird volumetrisch bestimmt. Oder man bestimmt das Wasser nach S. 7, indem man die Differenz der Gewichtsverluste ermittelt, welche eine mit Chlorcalcium entwässerte und eine nicht entwässerte Probe beim Erhitzen auf dem Wasserbad erleiden.

Flüchtige Bestandteile. Werden durch Destillation im Englerkolben nach S. 10 ermittelt. Es werden die bis 100°, von 100—150°, 150—250° und 250—300° siedenden Anteile ermittelt. Sind beträchtliche Mengen der Fraktion 100—150° vorhanden, so ist schweres Benzin Ligroin), das in Rußland bei der Erdöldestillation in beträchtlichen Mengen abfällt und dem Heizmasut zugefügt wird, darin enthalten.

[1]) Elektr. Anzeiger durch Organ für den Öl- und Fetthandel, No. 54 vom 18. August 1904.

Eine größere Menge der Fraktion 250—300° deutet auf Zugabe von Solaröldestillat hin oder auf Rückstände, deren Destillation bei der Kerosinfraktion abgebrochen wurde.

Flammpunkt. Wird im Pensky-Martens-Apparat bestimmt. Durchschnittlich ist fp. bei russischem Masut für Heizzwecke 88° beim spez. Gew. 0,900/912 (Maximum 105°, Minimum 77°).

Zähigkeit. Wird nach Engler bestimmt und beträgt für Bakuer Masut gewöhnlich 6—10 bei 50°. Der mit Destillationsrückständen, Goudron, Säureteer u. s. w. vermischte Masut ist zähflüssiger.

Spezifisches Gewicht ist wenig charakteristisch, schwankt je nach Herkunft, z. B. für Grosny-Masut von 0,943—0,952.

Erstarrungstemperatur ist bisweilen in Rücksicht auf die Speisung der Brenner bei niederen Temperaturen zu ermitteln (s. S. 101). Die gewöhnlichen Bakuer Rückstände sind paraffinfrei bezw. paraffinarm und erstarren daher bei ziemlich starker Abkühlung noch nicht. Durch minderwertige Zusätze kann aber diese Eigenschaft verändert werden.

Schwefelgehalt wird, sofern er beträchtlich ist, wegen der Verbrennung zu schwefliger Säure als schädlich angesehen. Die Bestimmung geschieht nach Eschka (s. S. 248 Bd. II) oder durch Verbrennen mit Natriumsuperoxyd nach Lidow. Zu letzterem Zweck werden etwa 5 g Substanz in 25 g Äther gelöst. Die Lösung wird im Mörser mit 10 g gestoßenem Glas, ausgeglühter Kieselsäure oder mit Ton gemischt. 2 g dieser Mischung, entsprechend 0,667 g Masut, werden mit 13 g Na_2O_2 innig gemischt, in eine Bombe gegeben und elektrisch gezündet. Im Reaktionsprodukt wird der Schwefel als $BaSO_4$ bestimmt (s. auch S. 70).

Sand. Wird nach Auflösen von 100 ccm Masut in Benzin oder Benzol (s. unter Rohöl, S. 8) im Rückstand bestimmt.

Asche. Wird durch Verbrennen von 30—40 g Masut in einer geräumigen Platinschale ermittelt.

Heizwert. Wird bei genauer Bestimmung in der Berthelot-Kröker- oder Mahlerschen Bombe, bei weniger scharfen Bestimmungen mittels Elementaranalyse (s. S. 252 Bd. I) ermittelt.

Säuregehalt beträgt bei Masut gewöhnlich 1—3, berechnet als Säurezahl, und wird nach S. 116 ermittelt.

Schwefelsäure und Alkalien werden im wäßrigen Auszuge in bekannter Weise ermittelt.

H. Paraffinmassen aus Rohpetroleum.

Unter „Paraffinmassen", „Paraffinschuppen" etc. versteht man feste, meist schuppige und mehr oder weniger stark durch noch anhaftendes Öl gefärbte Massen von Paraffin, welche aus den paraffinreichen Destil-

laten des Rohpetroleums oder Braunkohlenteers und anderer bituminöser Körper, zumeist nach Abpressen der Hauptmenge des mitgeführten Öles, gewonnen werden und das nächste Rohmaterial für die Herstellung des Kerzenparaffins darstellen. Die Paraffinmassen werden entweder an Ort und Stelle ihrer Gewinnung auf reines Paraffin und Kerzen verarbeitet oder an andere Fabriken zur Verarbeitung auf diese Stoffe verkauft. In kaltem absoluten Alkohol sind sie nur in minimalen Mengen löslich.

Die zur Kerzenfabrikation dienenden Paraffinmassen schmelzen nahe bei 50°; es kommen aber auch weichere, bis nahe bei 30° schmelzende Paraffinmassen, sog. Weichparaffinmassen, in den Handel. Diese werden durch kaltes Abpressen der leichteren Öle erhalten und dienen zu Imprägnierungszwecken oder, sofern sie nicht zu niedrig schmelzen, als Zusätze zu hartem Kerzenparaffin. (Über Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt von Paraffinmassen s. S. 72.)

Die technische Untersuchung der Hartparaffinmassen ist im Abschnitt „Kerzenmaterialien“ beschrieben. Hier mag nur kurz erwähnt werden, daß sich zur Untersuchung dieser Stoffe auf ihren Gehalt an wirklichem Paraffin sowohl das Verfahren von Zaloziecki als dasjenige des Ref. (s. „Mitteilungen“ 1898, S. 97) in gleich befriedigender Weise bewährt haben. Nach ersterem Verfahren werden die Paraffinmassen in Amylalkohol gelöst und durch Äthylalkohol von 75° Tr. gefällt. Zur Untersuchung nach letzterem Verfahren werden 0,5—1 g Substanz im 20—25 mm weiten Reagensglas in Äthyläther unter Vermeidung von Ätherüberschuß gelöst. In der Lösung wird mit der gleichen Menge absol. Alkohol bei — 20 bis — 21° in der S. 15 beschriebenen Weise das Paraffin gefällt. Bei zu breiiger Beschaffenheit wird der Masse zwecks besserer Filtration noch etwas Alkoholäther zugesetzt. Im Filtrat der ersten Fällung ist stets nach Abdampfen des Lösungsmittels nochmals der Paraffingehalt zu ermitteln.

Für Weichparaffinmassen, welche mehr als Abfallprodukte anzusehen sind, gibt das Verfahren nur angenäherte Vergleichswerte, da die Weichparaffine noch bei — 20° in Alkoholäther erheblich löslich sind.

Außer dem Gehalt an Paraffin ist in den Paraffinmassen noch ein etwaiger Gehalt an mechanischen Verunreinigungen, Wasser oder Verfälschungen nach den anderweitig beschriebenen Verfahren festzustellen.

Die gußfertigen Kerzenparaffine werden nach den unter Kerzenmaterialien beschriebenen Methoden geprüft. Hinzuzufügen wäre, daß man einen Gehalt an Weichparaffin sowohl in diesen Massen als auch in den fertigen Kerzen vergleichsweise, nachdem man die Stearinsäure durch Ausschütteln mit Alkali entfernt hat, durch fraktioniertes Fällen der härteren Paraffine durch 94-proz. Alkohol in ätherischer Lösung bei

+ 20° nach Holde ermitteln kann (Mitteilungen 1902, S. 241). Hiernach werden 2 g stearinsäurefreies Paraffin im Meßzylinder in 20 oder 30 ccm Äther gelöst und mit 30 bezw. 40 ccm Alkohol bei + 20° gefällt. Es werden dann die Mengen und Schm. des gefällten und gelösten Paraffins bestimmt.

Sonstige Prüfungen von Kerzenparaffin auf Biegeprobe, Harz u. s. w. s. S. 74.

J. Teer- und pechartige Destillationsrückstände.

(Petroleumteer, Petroleumasphalt, Petroleumpech.)

Außer den vorgenannten Ölen und Paraffinmassen aus Rohpetroleum kommen noch dunkle Rückstände der Dampfdestillation von Rohpetroleum in den Handel, welche zur Asphaltherstellung, Verarbeitung auf dunkle Schmieröle oder Wagenfette, Walzenschmieren etc. dienen; als Schmiermittel sind die Rückstände geeignet, sofern sie noch teerartig dickflüssig sind, wie z. B. die Marke „Cyklop-Zylinderöl", oder, sofern sie beim Erhitzen auf dem Wasserbad flüssig werden und bei der Krack-Destillation noch erhebliche Mengen Schmierölteile (über 50 Proz.) abgeben. Die Untersuchung dieser Rückstände, welche unter der Bezeichnung „Erdölpech" oder „Erdölasphalt" in den Handel gelangen, kommt vielfach in Rücksicht auf die Verzollung in Frage.

Diejenigen Rückstände nämlich, welche dunkle Farbe und zugleich höhere Dichte als 1,00 besitzen, also nach einstündiger Eintauchung in Wasser von 15° untersinken und aus dem Englerschen Viskosimeter. bei einviertelstündigem Erwärmen auf 45° nicht oder nur tropfenweise oder so ausfließen, daß der Ausflußstrahl nach 10 Sekunden aufhört, sind zollfrei zu belassen, alle anderen dagegen als Mineralöle nach Maßgabe der Vorschriften mit 10 Mk. zu verzollen. Letztere Rückstände geben bei der Destillation, wie oben angedeutet, noch erhebliche Mengen Schmieröldestillate. Deshalb dienen sie auch, in dünneren Schmierölen aufgelöst, zur Herstellung ganz brauchbarer Eisenbahnöle.

I. Die Prüfung der Zähigkeit.

Pechartige Rückstände sind zur Prüfung im Englerschen Apparat bei 45° wegen der diesen Versuchen anhaftenden Fehlerquellen und großen Unbequemlichkeiten wenig geeignet. Man wird daher die zolltechnische Prüfung unter Hinzuziehung zuverlässiger, bequem auszuführender Schmelzproben und des spez. Gew. (s. unter II. und III.) auf sicherere Grundlagen stellen müssen. Löslichkeit in Benzol, einfache Destillationsprobe über freier Flamme in einer Glasretorte und Bestimmung der Art und Menge

der Destillate geben neben den genannten einfachen physikalischen Proben geeignete Handhaben zur Kennzeichnung des technischen Wertes der pechartigen Erdölrückstände.

II. Schmelzpunktsbestimmung.

Für die Beurteilung der Verwendbarkeit eines Erdölpechs oder Erdölasphalts, wie auch verwandter Rückstände der Destillation von Teeren, Fetten ist die Kenntnis des Schmelz- oder Erweichungspunktes von Wichtigkeit; je höher dieser Schmelzpunkt liegt, um so weniger wird das Pech als Schmiermittel für Heißwalzenflächen und zur Herstellung von gewissen Lacken oder als Bauasphalt geeignet sein. Es braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden (s. Hippol. Köhler, Asphalte), wie vielfach die Anforderungen, je nach den besonderen Verwendungszwecken, hier wechseln. Von den neueren, zur Schmelzpunktsbestimmung von Pechen vorgeschlagenen Verfahren hat sich das von G. Kraemer und C. Sarnow vorgeschlagene (Chem. Industrie 1903, No. 3) wegen seiner leichten Handhabung und guten Übereinstimmung bei Wiederholungsversuchen gut bewährt (Beschreibung s. Bd. II, S. 743). Von einer größeren Zahl von Erdölpechen verschiedener Herkunft (russische, deutsche, galizische) zeigten nach Versuchen von F. Schwarz diejenigen, welche sich bei Zimmerwärme noch mit dem Glasstab etwas bewegen ließen, den Schm. 25—40°, die übrigen gänzlich starren Proben zeigten den Schm. über 40° bis zu 80°. Das Kraemer-Sarnowsche Verfahren liefert zwar scharf begrenzte Zahlen, aber diese weichen naturgemäß von den nach anderen Verfahren, z. B. der gewöhnlichen Kapillarmethode, erhaltenen oft sehr ab, wie nachfolgende, von Kraemer und Sarnow ermittelte Zahlen zeigen.

	Schm. nach Kraemer-Sarnow	in der Kapillare
Ceresin (?)	52°	47—53°
Bienenwachs	55,5°	61,5—63,5°
Paraffin	46°	45—48°
Kolophonium	67—67,5°	ganz unscharf
Asphalt, gereinigt (hart)	51,5—52°	-
Asphalt B, glashart . .	82°	-
Petroleumrückstand aus Elsasser Erdöl . .	105°	-

Ein von Jenö Kovácz konstruierter, dem gleichen Zweck dienender Apparat sei hier noch erwähnt[1]).

[1]) Über Asphalt, sein Vorkommen u. s. w. Budapester Kongreß des Internationalen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik.

Nach Kovácz, welcher nach seinem Verfahren für Asphalt von Dalmatien 97°, für Trinidadasphalt 93,5°, für Tatarosasphalt 114°, für Normalasphalt 105° Tropfpunkt fand, soll ein Asphalt für Asphaltierungszwecke nicht unterhalb 80°, für Fahrstraßenbeläge nicht unterhalb 105° abtropfen. Die nach Kraemer und Sarnow erhaltenen Zahlen liegen erheblich niedriger als diejenigen von Kovácz.

III. Spezifisches Gewicht.

Zur spez. Gewichtsbestimmung läßt sich mit Vorteil das S. 88 beschriebene Verfahren für kleine Substanzmengen benutzen. Will man nur ermitteln, ob das spez. Gew. eines Asphaltes oberhalb oder unterhalb 1,0 liegt, so läßt man einen Tropfen der in größerer Menge gut durchgeschmolzenen, aber nicht überhitzten Asphaltmasse in ein mit Wasser von + 15° gefülltes Becherglas fallen und beobachtet, ob der 1 Stunde im Wasser verweilende Tropfen zu Boden fällt oder schwimmt. Luftbläschen müssen sorgfältig mit Feder entfernt werden.

IV. Nachweis fremder Teere, Peche und Asphalte in Erdölpechen.

a) Erkennung von sog. Fettpechen. Ebenso wie die teer- und pechartigen Petroleumrückstände dienen die bei der Destillation der Kerzenfettsäuren (Stearin-, Palmitin- und Ölsäure), des Wollfettes, des Palmöls u. s. w. im Großbetriebe verbleibenden Rückstände (Stearinpech, Wollfettpech u. s. w.) gleichfalls zur Gewinnung von Heißwalzenschmieren, Kabelisolierstoffen u. s. w. Sie sind schwarzbraun bis tiefschwarz gefärbt und, je nachdem sie mehr oder weniger stark abdestilliert wurden, weich, zähe oder pechartig hart. Die weicheren und zäheren Produkte lassen sich durch den in ihnen immer noch enthaltenen Gehalt an Fettsäuren und Estern bequem von den weichen und harten Pechen der Erdöldestillation, die höchstens minimale Mengen Naphthensäuren oder anderer organischer Säuren enthalten, unterscheiden. Im übrigen enthalten sie die bei der Destillation der Fettstoffe sich immer bildenden, hochsiedenden Kohlenwasserstoffe neben asphaltartigen, sauerstoffhaltigen Körpern in angereicherter Menge.

Die im Großbetrieb stark abdestillierten, pechartig harten Rückstände der Destillation resultieren aus solchen Verarbeitungen, bei denen die Beschaffenheit der Destilliergefäße und sonstige fabrikatorische Gesichtspunkte die tunlichst vollständige Abtreibung aller Fett- und Fettsäurereste aus den Rückständen zweckdienlich erscheinen lassen. Wegen ihres minimalen Gehaltes an Fettsäuren und Estern sind sie nur nach

den unter 2.—4. beschriebenen oder ähnlichen Methoden sicher von den Erdölrückständen zu unterscheiden.

1. Verhalten der Fettpeche beim Destillieren. Beim Destillieren geben die Fettpeche ein Gemisch von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche Fettsäuren nur in äußerst geringer Menge enthalten[1]).

Aus den Destillaten dieser Peche sind reichliche Mengen rein weißes Kerzenparaffin (14—17 Proz.) nach dem Alkoholätherverfahren von Engler-Holde abzuscheiden. Nachfolgende Elementaranalysen einzelner solcher Destillate zeigen die Zusammensetzung der festen Paraffine und der, zum großen Teil ungesättigten Krackdestillaten aus Erdölpechen entsprechenden, flüssigen Destillatanteile.

Elementaranalysen von Destillaten aus Fettpechen.

	Proz. C	Proz. H	Proz. C + H
Paraffin aus dem Destillat eines harten Wollpechs	85,02	14,3	99,32
Paraffin aus dem Destillat eines Gemisches harter Fettpeche	85,37 84,51	14,89 14,93	100,26 99,44
Flüssiges, von Fettsäuren und festem Paraffin befreites Destillat aus hartem Wollpech . .	85,89	13,07	98,96

Die spez. Gew. der über freier Flamme abgetriebenen Destillate der Fettpeche liegen, entsprechend ihrem chemischen Charakter, weit unter 1, wie bei den in gleicher Weise erhaltenen Destillaten von Erdöl- und Braunkohlenteerpechen, sie lassen demnach diese Peche bequem von den Steinkohlenteerpechen, deren Destillate aromatischen Charakter, ein spez. Gew. $> 1{,}0$ haben, in Alkohol leicht bezw. bei schwacher Erwärmung völlig löslich sind, unterscheiden.

2. Unterscheidung harter Fettpeche von Petroleum- und Braunkohlenteerpechen durch Säure- und Esterzahl. Die in bestimmter Weise bereiteten alkoholisch-ätherischen Extrakte der harten Fettpeche enthalten trotz der geringfügigen, in den harten Pechen enthaltenen Fettsäure- und Estermengen diese beiden Körpergruppen derartig angereichert, daß die in den Extrakten bestimmten und auf diese berechneten Säure- und Esterzahlen ganz erheblich höher ausfallen als die entsprechend gewonnenen Zahlen der Extrakte von Erdölrückständen. In diesen Zahlen ist mithin ein gutes Kriterium für beide Sorten von Fetten gegeben.

---

[1]) S. a. Donaths Versuche mit fettreichem Pech, Chemiker-Ztg. 1893, 1788.

Tab. VI.

Säure-, Ester- und Verseifungszahlen von Erdölrückständen und harten Fettpechen, sowie von Extrakten dieser Peche.

	Ursprüngliches Pech		Alkoholäther-Extrakt	
	Harte Fettpeche	Erdöl-rückstände	Harte Fettpeche	Erdöl-rückstände
Säurezahl	0,2	0,1	(1,9)	0,6
	1,0	0,3	9,3	0,7
	2,4	0,3	8,6	0,9
	2,9	1,2	11,9	3,0
	4,0	—	23,5	—
Esterzahl	2,0	1,2	16,3	5,9
	1,4	1,5	12,8	5,0
	2,9	1,4	9,4	3,4
	4,3	1,4	16,4	3,5
	—	—	—	—
Verseifungszahl	2,2	1,3	18,2	6,5
	2,4	1,8	22,1	5,7
	4,3	1,7	18,0	4,3
	8,3	2,6	28,3	6,5
	—	1,1	—	—

Die eingeschlagene Versuchsausführung zur Bestimmung der Säure- und Esterzahl gestaltet sich, wie folgt:

Etwa 20 g fein gepulvertes Pech werden in 80 ccm Äther, event. durch Kochen am Rückflußkühler, so weit als möglich gelöst, die Hauptmenge der neutralen, nicht säure- und esterartigen, schwarzen Bestandteile wird dann mit 100 ccm absolutem oder 80 ccm 96-proz. Alkohol gefällt, und nach einigem Stehen wird der Niederschlag unter Nachwaschen mit Alkohol-Äther (1 : 1) filtriert.

In dem eingedampften gewogenen Filtrat werden unter Wiederauflösen in Äther und Hinzufügen von wenig Alkohol Säure- und Esterzahl, erstere unter Titration mit $^1/_{10}$ N. alkoholischer Lauge, letztere nach Eindampfen der Lösung, $^1/_4$-stündigem Kochen mit 25 ccm $^1/_1$ N. alkoholischer Lauge und 25 ccm Benzol und Rücktitration des überschüssigen Alkalis mit Salzsäure bestimmt. Als Indikator wird eine alkoholische 2-proz. Lösung von Alkaliblau 6b von Meister, Lucius & Brüning benutzt, die auf Zusatz von Säureüberschuß die dunklen Lösungen blau, bei Alkaliüberschuß rot färbt. Diese Farbenübergänge sind aber nur beim Schütteln der Lösungen im Glaskolben und Beobachten der an den Wandungen ablaufenden Flüssigkeit, bezw. beim Umgießen eines Teiles der Lösung in ein Reagensglas und Schütteln scharf zu erkennen.

3. Die Säuregehalte der Destillate von Fett- und Erdölpechen. Die gewöhnlichen weichen Fettpeche geben beim Destillieren über freier Flamme im Kolben noch große Mengen Fettsäuren ab, die besonders im ersten Teil der Destillate angereichert sind. Auch bei den harten Pechen sind aber noch bemerkenswerte Mengen Fettsäure in den ganz zuerst aufgefangenen Destillaten festzustellen (Tabelle), und mit gegen 300° erhitztem Wasserdampf können noch stark fettsaure Destillate aus diesen Fettpechen erhalten werden (Tabelle). Angesichts der bekanntlich minimalen Säuremengen (Säurezahl < 1) der entsprechend gewonnenen Erdöl- und Braunkohlen-Pechdestillate ist auch in dem Säuregehalt des ersten Teiles der mit oder ohne Wasserdampf erhaltenen Destillate ein gutes Kriterium der Fettpeche gegenüber den Erdölpechen gegeben.

Tab. VII.

Säurezahl der Krackdestillate verschiedener Peche.

	Fraktion I (etwa 1/4 des Gesamtdestillats)	Fraktion II (etwa 1/2 des Gesamtdestillats)	Fraktion III (etwa 1/4 des Gesamtdestillats)
Hartes Wollpech	5,2	1,1	0,08
Gemisch harter Fettpeche . .	5,3	0,95	0,6
Hartes Erdölpech	0,4	0,4	0,3
Braunkohlenteerpech	0,1	0,2	0,4
Braunkohlenteerpech II . . .	0,2	0,6	0,6

Tab. VIII.

Säurezahl der Wasserdampfdestillate von Fettpechen.

	Fraktion I	Fraktion II	Fraktion III
Hartes Pechgemisch	14,6	13,7	13,4
Weiches Wollpech	34,8	37,8	7,0

4. Kupfergehalt der Fettpeche. Wohl fast alle Fettpeche enthalten Kupferseifen, wenn auch nur in minimalen Mengen. Das Kupfer rührt augenscheinlich von den kupfernen, zur Fettdestillation verwendeten Destillationsblasen her. Die Erdölpeche sind sämtlich kupferfrei; bekanntermaßen wird Erdöl nur in schmiedeeisernen oder gußeisernen Blasen destilliert.

b) Nachweis von Holzteer und Steinkohlenteer, bezw. Holzteer- und Steinkohlenteerpech. Holzteer ist durch seinen charakteristischen Kreosotgeruch und seine fast völlige Löslichkeit in kaltem absoluten Alkohol, sowie in Eisessig kenntlich. Etwa zugesetzte fremde Teere oder Peche wie Erdöl- oder Fettpech u. s. w. bleiben bei der Behandlung mit Alkohol zum großen Teil ungelöst.

Ein wäßriger Auszug des Holzteers reagiert sauer und gibt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine anfangs grüne, später braun-grüne Färbung. Die ersten Destillate des Holzteers bilden wäßrige, sauer reagierende Flüssigkeiten. Die öligen Destillate riechen mehr oder weniger kreosotartig, sind in Alkohol leicht löslich und werden durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 in wasserlösliche Verbindungen übergeführt.

Holzteerpech soll sich nach E. Donath und B. Margosches (Chem. Ind. 1904, 224) durch seine große Schwerlöslichkeit in kaltem Tetrachlorkohlenstoff von allen übrigen Pechen unterscheiden.

Steinkohlenteer und Steinkohlenpech, von denen ersterer sich schon durch den bekannten Kreosotgeruch verrät, enthalten erhebliche Mengen freien Kohlenstoff (Teer im Mittel 21 Proz., Pech bedeutend mehr). Hierdurch unterscheiden sie sich von allen übrigen nicht bis zur Verkokung destillierten Pechen, die in Benzol ganz oder bis auf geringfügige Mengen löslich sind.

An Alkohol geben Holzteer- und Steinkohlenpech beträchtliche Mengen löslicher Teile vom spez. Gew. > 1 ab[1]); die Destillate des Steinkohlenteers sind in Alkohol leicht löslich und werden beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in wasserlösliche Verbindungen (Sulfosäuren) übergeführt. Die über 200° siedenden Anteile haben spez. Gew. > 1, während die Destillate von Erdöl-, Braunkohlenteer- und Fettpechen sämtlich spez. Gew. unter 1 haben, in Alkohol schwer löslich und durch konz. Schwefelsäure zum erheblichen Teil nicht sulfurierbar sind.

In Mischung mit anderen Pechen sind Steinkohlenteer bezw. -Pech durch vorgenannte Eigenschaften, sicher ferner durch die nachstehend beschriebene Anthrachinonprobe nachzuweisen.

Ein Teil des über 300° siedenden öligen Destillats, eventuell die schon erstarrten Anteile desselben (diese sind durch Behandeln mit wenig absol. Alkohol leicht von den flüssigen zu trennen) werden nach Luck (Anal. Chem. Bd. 16, S. 61) oxydiert, das gewonnene Anthrachinon wird als solches durch die Liebermannsche Reaktion (Ann. Chem. Pharm. Bd. 212, S. 65), bestehend in intensiver Rotfärbung beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge, gekennzeichnet. Nach dem Filtrieren tritt allmähliche Entfärbung an der Luft ein.

Zur Ausführung der Oxydation wird 1 g der zu oxydierenden Substanz in 45 ccm Eisessig gelöst, die siedende Lösung wird im Laufe von 2 St. tropfenweise mit einer Lösung von 15 g Chromsäure in 10 ccm

[1]) Auch G. Lunge und Křepelka (Chem.-Ztg. 1903) haben Beiträge zum Nachweis von Steinkohlenteerpech in Erdölpechen geliefert, welche sich auf die erhöhten spez. Gewichte, Jodzahlen u. s. w. der Chloroformauszüge bei Gegenwart von Steinkohlenteerpech beziehen.

Eisessig und 10 ccm Wasser versetzt. Nach beendetem Zulaufen kocht man noch zwei Stunden, läßt erkalten, versetzt mit 400 ccm kaltem Wasser und saugt das ausfallende Anthrachinon ab.

Bei geringem Gehalt an Steinkohlenpech wird entsprechend mehr Ausgangsmaterial und Oxydationsmittel verwendet.

*c) **Der Nachweis von Naturasphalt*** in Erdölpechen kommt wegen des höheren Wertes des ersteren kaum in Frage und ist bekanntlich auch kaum mit Sicherheit zu erbringen. Naturasphalte enthalten in der Regel 2—10 Proz. Schwefel, während viele Petroleumpeche, welche aus schwefelfreiem oder schwefelarmem Rohöl erhalten wurden, schwefelfrei sind oder nur minimale Mengen Schwefel enthalten. Es kann somit bei bekannter Herkunft des zu untersuchenden Petroleumpechs unter Umständen aus dem Gehalt an Schwefel auf die An- oder Abwesenheit von Naturasphalt geschlossen werden. Zu berücksichtigen ist aber hierbei, daß auch Petroleumpech, Steinkohlenteerpech u. s. w. durch Kochen mit Schwefel in zur Asphaltherstellung geeignetere Produkte übergeführt werden, und daß in diesen Fällen natürlich der Schwefelgehalt noch weniger aussagt. — Endlich ist zu bemerken, daß, abgesehen von der wechselnden Zusammensetzung der Petroleumpeche und der natürlichen Asphalte, welche man im allgemeinen als natürliche Verdunstungs- und Oxydationsprodukte des Rohöls auffaßt, eine strenge Scheidung von Naturasphalt und Kunstasphalt schon nach der ursprünglichen Gewinnung einzelner Produkte nicht vorzunehmen ist.

An einzelnen Orten, z. B. in Derna und Tataros in Südungarn, wird ein „Naturasphalt“ genannter Asphalt dadurch gewonnen, daß ein mit weichem Bitumen getränkter sog. Asphaltsand durch Auskochen mit heißem Wasser in Sand und geschmolzenes Bitumen getrennt und dieses nach dem Abschöpfen und Entwässern durch Destillation in Schmieröl und einen härteren, als Bau- und Straßenasphalt benutzten Asphalt getrennt wird. Dieser „Naturasphalt“ ist also ein Destillationsrückstand.

V. Die Untersuchung von Asphaltpulvern und Asphaltsteinen.

Als Surrogat für „Naturasphalt“ finden sich Petroleumpeche und andere Rückstände der Destillation bituminöser Stoffe auch mit ton- und magnesiahaltigem Kalkstein gemischt, und es ist in diesen teils gepulvert, teils in festen Stücken zur Prüfung gelangenden Steinen der Gehalt an „Bitumen“ und die Natur des letzteren zu ermitteln.

*a) **Zur Bestimmung des Bitumengehaltes*** werden zwei Proben (je nach der Bitumenmenge 2 bis 5 g) des feingepulverten lufttrocknen Materials im Erlenmeyerkolben mit 100 bis 200 ccm Benzol am Rückflußkühler gekocht. Die abgekühlte Lösung läßt man im schräg ge-

stellten Erlenmeyerkolben über Nacht stehen und gießt die geklärte Hauptmenge der Lösung am nächsten Morgen in einen zweiten schräg zu stellenden Kolben klar ab. Diese Lösung läßt man nochmals stehen, gießt auf den Rückstand im ersten Kolben frisches Benzol und gibt die geklärte Lösung noch am selben Tage zur Hauptmenge der Bitumenlösung in Kolben 1. Aus letzterem dekantiert man nach nochmaligem Stehen über Nacht vom eventl. abgesetzten Niederschlag ab und destilliert alsdann das Benzol ab. Der Rückstand der Benzolverdampfung wird in tarierter Schale nach dem Trocknen bei 105° gewogen. Zu dieser Bitumenmenge kommt noch dasjenige Bitumen, welches nach Zersetzung des unlöslichen hauptsächlich anorganischen Rückstandes mit einigen Tropfen Salzsäure durch Benzol extrahiert wurde. Von dem gefundenen Bitumen wird noch die in demselben ermittelte Aschenmenge abgezogen. Das lösliche Bitumen wird nach S. 56—61 auf seinen Ursprung geprüft.

Die löslichen Bitumina enthalten in der Regel noch 2—8 Proz. Asche, die teils auf Kalk, teils auf gelöste asphaltinsaure Salze zurückzuführen ist.

Nach manchen Autoren löst Chloroform noch besser als Benzol das Bitumen, daher kann auch, wenn dieser Fall zutrifft (was ich bisher nicht beobachtete) Chloroform zur Lösung benutzt werden. Insbesondere ist aber außer dem löslichen Bitumen noch das unlösliche, nur durch Glühen zerstörbare Bitumen in dem durch Salzsäure zersetzten, eingedampften und gewogenen, benzolunlöslichen Rückstand zu bestimmen.

b) Kohlensaurer Kalk etc. Von dem in Benzol bezw. Chloroform unlöslichen gewogenen Rückstand wird im aliquoten Teil die Kohlensäure titrimetrisch oder nach Finkener bestimmt und aus diesem Wert und an der Hand der Magnesia- und Kalkmengen etc. der Gehalt an $CaCO_3$, $MgCO_3$ u. s. w. berechnet.

Außer den in Salzsäure löslichen Stoffen wird die in Salzsäure nach mehrfachem Eindampfen unlösliche Gangart bestimmt.

K. Abfälle der Raffination von Erdölen und anderen Mineralölen.

I. Säureharze.

Beim Raffinieren der hochsiedenden Öle mit konz. und rauchender Schwefelsäure, insbesondere beim Abscheiden des Asphalts aus dunklen Residuen, werden mehr oder weniger beträchtliche Mengen braunschwarzer harziger Stoffe ausgeschieden. Von diesen sogen. Säureharzen lösen sich einzelne, z. B. die bei der Herstellung weißer Vaselinöle erhaltenen, als

Sulfosäuren in Wasser mit dunkler Farbe auf und können zur Herstellung wasserlöslicher Öle benutzt werden. Andere, z. B. die bei der Raffination von Wagenölen (Residuen) in Mengen bis zu 30 Proz. erhaltenen pechartigen Abfälle sind in Wasser nicht löslich; sie werden nach dem Auskochen der freien Säure mit Wasser oder Abstumpfen mit Kalk entweder in dünneren Abfallölen aufgelöst, auf den Destillationskesseln verheizt oder durch Destillation über freier Flamme wiederum auf Öl verarbeitet oder als Surrogat für Peche und Asphalt benutzt.

Solche Abfälle sind bei einem spez. Gew. > 1 zollfrei; ihre Prüfung erstreckt sich außer auf spez. Gew. eventuell auf wasserlösliche Anteile, Gehalt an neutralen Pechstoffen, Asche u. s. w.

Sulfosäuren werden von freier Schwefelsäure dadurch getrennt, daß sie, mit Baryumchlorid behandelt, lösliche Baryumsalze geben. Um Sulfosäuren neben der freien Schwefelsäure zu bestimmen, wird die zu prüfende Lösung (auf 200 oder 500 ccm zu verdünnen) in zwei aliquote Hälften geteilt. In der einen wird mit $^1/_{10}$ oder $^1/_2$ Normal-Lauge unter Zusatz von Phenolphtalein die Gesamtsäure titriert, in der anderen Hälfte wird mit Bayrumchlorid die freie Schwefelsäure gefällt und als $BaSO_4$ gewogen. Der Gehalt an Sulfosäuren wird in Äquivalenten KOH oder SO_3 ausgedrückt.

II. Neutrale pechartige Stoffe.

Solche Stoffe, welche unmittelbar als Pech oder Asphalt für Lacke, Dichtungen u. s. w. zu benutzen sind, werden nach dem Patent von C. Daeschner, D.R.P. 124980, Kl. 23b bei der Raffination dunkler Residuen durch Fuselöl (Amylalkohol) erhalten. Die Prüfung dieser Stoffe erstreckt sich vornehmlich auf die Bestimmung des Schmelzpunktes nach S. 743, Bd. II. Andere Prüfungen, z. B. auf Aschengehalt, fremde Zusätze u. s. w., werden nach Bedarf nach den S. 56—62 gegebenen Anweisungen vorgenommen.

III. Abfallsäuren.

Neben den unter I. beschriebenen Säureharzen fallen selbstverständlich auch unreine verdünnte oder stärkere Säuren (Schwefelsäure, Sulfosäure) bei der Raffination der Erdöle mit Säuren ab. Diese Säuren sind öfter noch stark mit Säureharzen beladen, so daß gelegentlich in Rücksicht auf die Frachttarifierung Streitigkeiten entstehen, ob die Säure als Abfallharz oder Abfallsäure anzusprechen ist. Über solche Fälle entscheidet die Bestimmung der freien Säure, der Sulfosäuren, des Wassers und des neutralen in Benzol löslichen Harzes.

Die Abfallsäuren werden, sofern sie nicht ebenso, wie dies auch mit den Abfallharzen hie und da noch geschieht, durch Vergraben be-

seitigt werden, entweder durch Konzentration und mechanische Reinigung auf Schwefelsäure oder durch Behandeln mit Kupfer- und Eisenabfällen auf Vitriolsalze verarbeitet (die regenerierte Schwefelsäure wird wieder zur Raffination benutzt). In beiden Fällen ist für die Bewertung der Säure der Gehalt an freier Schwefelsäure (nach dem oben angegebenen Schema zu ermitteln) maßgebend.

Beispiel.

Bei einer als Abfallharz deklarierten Abfallsäure der Mineralölverarbeitung ist die richtige Deklaration zu ermitteln. Die Probe zeigte folgendes Verhalten:

1. Äußere Erscheinungen. Zähflüssig, schwarz, mit feinen schwarzen Teilchen durchsetzt, nach schwefliger Säure riechend.

2. Wasserunlösliche Pechstoffe. 5 g Abfallsäure wurden mit 50 ccm Wasser versetzt, ausgeschiedene pechartige Anteile wurden mit heißem Wasser mineralsäurefrei gewaschen, mit heißem Benzol behandelt und vom Benzol durch Abdampfen befreit. Extrakt nach Trocknen bei 105° braunschwarz, asphaltartig = 19,3 Proz.; benzolunlöslich 0,1 Proz., von gleichem Aussehen wie Benzollösliches, enthielt Spuren Asche.

3. Freie Schwefelsäure. Von unlöslichen Pechstoffen befreite wässrige Flüssigkeit mit Waschwässern vereinigt, zu 1 l aufgefüllt; 50 ccm bei Gegenwart verdünnter Salzsäure heiß mit Chlorbaryum gefällt. (Barytsalze von Sulfosäuren fallen aus salzsaurer Lösung nicht aus.)

Gehalt der ursprünglichen Probe an freier Schwefelsäure zu 58 Proz. ermittelt.

4. Sulfosäuren. 20 ccm der nach 3. hergestellten wässerigen Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphtalein titriert. Gefunden, auf ursprüngliche Probe bezogen = 60,2 Proz. freie Säure einschließlich Sulfosäuren, ber. als Schwefelsäure.

Da nach 3. nur 58 Proz. Schwefelsäure zugegen, entfallen die übrigen 2,2 Proz. auf Sulfosäuren, deren Molekulargewicht und wirkliche Menge, weil für die vorliegende Frage belanglos, nicht ermittelt wurden.

5. Wasser. Wasser in erheblicher Menge qualitativ durch Destillation der ursprünglichen Probe bis 120° nachgewiesen. Übergetrieben = 14 Proz. einer wässrigen Flüssigkeit (Wasser und schweflige Säure). Jedenfalls ist mehr als 14 Proz. Wasser in der Probe zugegen, da ein Teil des Wassers von der Schwefelsäure zurückgehalten wird.

6. Sonstige Bestandteile. Nach Eindampfen von 100 ccm der nach 3. erhaltenen Lösung und Abrauchen der Schwefelsäure blieben neben geringfügigen Mengen organischer Stoffe etwa 1 Proz. (auf ursprüngliche Probe bezogen) Eisenoxyd zurück.

7. Zusammenfassung der Ergebnisse. Die Probe ist kein Säureharz, sondern eine Abfallsäure der Mineralölverarbeitung, die etwa 58 Proz. wasserfreie Schwefelsäure, etwa 19 Proz. wasserunlösliche Säureharze, sowie Wasser und wasserlösliche Verunreinigungen enthielt.

IV. Abfalllaugen.

Die beim Auslaugen der gesäuerten Öle erhaltenen Abfalllaugen werden entweder beseitigt, oder, sofern dies bei genügend großem Betrieb lohnend erscheint, durch Kalzinierung regeneriert. In einigen Fabriken werden aus diesen Laugen, welche neben freiem Alkali und Salzen von Erdölsäuren bisweilen beträchtliche Mengen unverändertes Öl gelöst und emulgiert enthalten, durch Versetzen mit Mineralsäure, sog. dunkelfarbige Seifenöle abgeschieden, welche anderen Ölen, z. B. Schmierölen für Wagen u. s. w., zugesetzt werden.

Die Prüfung von Abfalllaugen wird sich zwecks Feststellung der Verarbeitungsfähigkeit auf Alkalität, Gehalt an neutralen Seifen, eventl. auch auf Ausbeute an Seifenölen nach dem Versetzen mit Mineralsäure zu erstrecken haben. Die hierzu erforderlichen chemischen Operationen sind einfach und auch z. T. bezw. in ähnlicher Weise anderweitig (s. unter Seifen Bd. III) beschrieben, so daß hier ein näheres Eingehen auf diese Prüfungen nicht erforderlich erscheint.

V. Seifenöle.

In diesen ist der Gehalt an freier organischer Säure (s. S. 118) und etwaiger Gehalt an Alkali zu bestimmen.

L. Picenfraktion.

Gegen Schluß der Destillation mancher Erdöle, nämlich wenn die als Gasöl, Schmieröl oder Paraffinmasse u. s. w. verwertbaren Hauptprodukte abdestilliert sind, gehen äußerst zähe braunrote, leicht erstarrende Massen über, welche einen nennenswerten Nutzwert im Vergleich zu den eben genannten Stoffen zur Zeit nicht haben und daher gewöhnlich nur unter den Destillationskesseln verbrannt werden. Eine technische Untersuchung zur Bewertung dieser, Picen, Kracken und ähnliche stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Massen erfolgte bisher noch nicht.

M. Koks.

Wenn die Erdöldestillation soweit getrieben wird, daß selbst bei stärkster Unterstützung durch freies Feuer keine Destillate mehr übergehen — häufig wird nur bis auf Pech abgetrieben — so hinterbleibt

ein wegen seines geringen Aschengehaltes als Elektrodenmaterial für Bogenlicht sehr geschätzter Koks.

Bezüglich der Untersuchung dieses Materials ist auf die entsprechenden Kapitel unter Brennstoffuntersuchung zu verweisen.

N. Permanente Gase.

Bei allen Destillationen von Mineralöl im Großbetrieb bilden sich permanente Gase. Diese werden in größeren Betrieben zuweilen dadurch nutzbar gemacht, daß man sie unter Einschaltung von Wasserverschlüssen zum Schutz gegen Rückschlagen des Feuers in die Feuerung unter den Destillationskesseln leitet.

Sofern in einzelnen Fällen aus betriebstechnischen Gründen eine Untersuchung dieser Gase, welche hauptsächlich gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten dürften, nötig wird, geschieht dies nach den anderweitig (Bd. II, S. 576 ff.) beschriebenen gasanalytischen Verfahren.

O. Bitumen und Teer aus Braunkohle.

(Literatur: Scheithauer-Muspratt, Paraffin und Mineralöle.)

Während das Rohpetroleum fertig gebildet in der Erde vorkommt, werden Braunkohlenteer, Schiefer-, Torfteer, Asphaltöl etc. erst durch trockne Destillation, gelegentlich auch durch Wasserdampfdestillation, aus den genannten festen bituminösen Stoffen gewonnen. Der Rohteer aus Braunkohle, Schiefer und Torf wird in ähnlicher Weise wie das Rohpetroleum auf Leuchtöl (Solaröl), Putzöl, Gasöl, insbesondere aber auf Paraffin und Abfallprodukte verarbeitet. Das Gasöl stellt beim Braunkohlenteer 40—50 Proz. der gesamten Teerverarbeitung dar. Das wertvollste Produkt der Braunkohlenteerverarbeitung ist das Paraffin.

Aus einigen Sorten Braunkohle wird in den letzten Jahren, nachdem die älteren Versuche zur direkten Extraktion des Bitumens durch Lösungsmittel sich als unwirtschaftlich erwiesen haben, nach dem neueren Verfahren von E. v. Boyen und Modifikationen von F. Frank u. a. durch Extraktion mit Benzin, Benzol und dgl. direkt sog. rohes Montanwachs gewonnen, welches durch geeignete Raffination auf sehr hoch schmelzendes Kerzenmaterial verarbeitet wird. Bisher sind im Vergleich zu der durch trockne Destillation, sog. Schwelung, gewonnenen Bitumenmenge nur untergeordnete Mengen Montanwachs durch Extraktion hergestellt worden, indessen ist neuerdings ein Aufschwung dieser noch jungen Industrie zu bemerken, weshalb auch der Untersuchung der hierher gehörenden Produkte (s. S. 75) einige Aufmerksamkeit schon jetzt zu widmen ist.

Der durch Schwelung erhaltene, mehr vaselinartige Teer ist sowohl in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht sehr erheblich von dem durch Extraktion aus der Braunkohle erhaltenen Montanwachs verschieden. Die Teerausbeute ist, weil auch das unlösliche Bitumen beim Schwelen zersetzt wird, in der Regel höher, während selbstredend das hochschmelzende, ohne Zersetzung zu erhaltende Montanwachs bedeutend höherwertig ist als der Teer, bezw. das aus diesem durch Destillation und spätere Reinigung gewonnene Paraffin.

I. Schwelversuche zur Feststellung der Teerausbeute

werden bei deutscher Braunkohle in Thüringen, der schottischen Bogheadkohle, bituminösem Schiefer (z. B. in Messel bei Darmstadt und in Schottland) ausgeführt. Bei Schwelung der Braunkohle wird als Nebenprodukt auch die Koksmenge ermittelt. Da sich gleichzeitig beim Schwelen der Kohle Wasser in erheblichen Mengen, sowie Schwelgase bilden, so werden auch die Mengen der letzteren beiden Stoffe festgestellt.

Die Schwelkohle bildet in dem Zustande, wie sie aus der Erde gefördert wird, eine mehr oder weniger plastische, zuweilen auch schmierige, sich fettig anfühlende Masse von braunschwarzer Farbe. Im trocknen Zustande ist sie im Gegensatz zu der dunkelbraunen bis schwarzen Feuerkohle gelb bis gelbbraun gefärbt. Die besten Sorten Schwelkohle hießen früher Pyropissit; sie kommen zur Zeit nicht mehr vor, ihre Teerausbeute betrug 64—66 Proz. Eine jetzt noch als gut geltende Schwelkohle gibt nach Scheithauer 10 Proz. Teer, 52 Proz. Wasser, 32 Proz. Koks und 6 Proz. Gas und Verlust. Der schottische Schieferton in Broxburn gibt 12 Proz. Teer, 8 Proz. Wasser, 9 Proz. Koks, 4 Proz. Gas und 67 Proz. Asche, der Schwelschiefer von Messel bei Darmstadt liefert 6—10 Proz. Teer, 40—45 Proz. Wasser und 40—50 Proz. Rückstand.

Torf, welcher geologisch als eine Vorstufe der Braunkohle anzusehen ist, liefert 2—6 Proz. Teer.

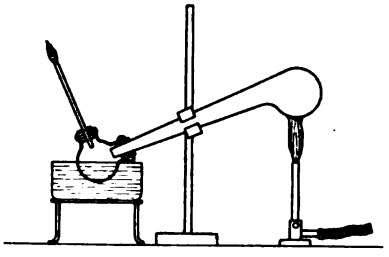
Bituminöser Asphalt von Hannover liefert 29—34 Proz. Teer.

Zur Ermittelung der Teerausbeute vorstehend genannter Bitumina genügt nicht etwa eine Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln, sondern es muß vielmehr eine trockne Destillation in nachfolgender Weise ausgeführt werden:

In einer tarierten, 150—200 ccm fassenden Retorte von der in Fig. 21 skizzierten Form aus schwer schmelzbarem Kaliglas, welche mit einer tubulierten, in Wasser gekühlten tarierten Vorlage *b* verbunden ist, werden 20—50 g der zerkleinerten Kohle anfänglich mit kleinerer, später mit größerer Flamme so lange erhitzt, bis keine Dämpfe mehr übergehen. In dem einen Tubus der Vorlage befindet sich ein kleines

Gasentbindungsrohr. Bei normal geführter, 4—6 Stunden dauernder Schwelung dürfen die entweichenden Gase entweder garnicht oder nur vorübergehend mit kleiner Flamme bei Annäherung einer Zündflamme brennen. Das Destillat, bestehend aus weißlich bis gelblich gefärbtem trüben Wasser und Teer, wird gewogen. Der in dem Retortenhals kondensierte Teer wird durch Aufschmelzen in die Vorlage gebracht. Durch Einstellen der Vorlage in heißes Wasser und Einfüllen von heißem Wasser in die Vorlage wird bewirkt, daß der Teer oben schwimmt. Nach dem Abkühlen wird der erstarrte Teer durchstochen, das Wasser abgegossen und die Vorlage mit dem an der Luft getrockneten Teer gewogen, nachdem der Rest des anhaftenden Wassers mit Fließpapier entfernt wurde. Sicherer arbeitet man nach den Erfahrungen des Ref., wenn man nach vorsichtigem Abgießen des Wassers den Teer durch Ausschütteln der Vorlage mit Benzol auszieht und im Auszug den Teergehalt bestimmt.

Fig. 21.



Geringe Mengen von Wasser entfernt man durch Beigabe von wenig absol. Alkohol und Verdampfung des letzteren. Die Analysenangaben enthalten den Wassergehalt und die Teerausbeute, bezogen auf den bestimmten Wassergehalt von 55 Proz. (Grubenfeuchtigkeit). Die so gewonnene theoretische Ausbeute wird noch auf den Großbetrieb umgerechnet, wofür man je nach den Betriebsverhältnissen 60—70 Proz. der theoretischen Ausbeute annimmt. Der im Großbetrieb erhaltene Teer enthält weniger saure Körper und ist leichter.

II. Prüfung des Rohteers aus Braunkohle.

Der Braunkohlenteer ist bei Zimmerwärme butterartig fest, gelblichbraun bis dunkelbraun und riecht kreosotartig, z. T. auch nach Schwefelwasserstoff, welcher sich bei der Teerdestillation oft in erheblicher Menge bildet. Er wird bei mäßiger Erwärmung leichtflüssig, da er keine viskosen Schmierölanteile enthält, sein ep liegt je nach Zusammensetzung zwischen + 15 und + 30°. Der Teer beginnt gegen 80°, bisweilen

auch erst gegen 100° zu sieden. Die Hauptmenge der Destillate geht zwischen 250° und 350°, bei einigen Teeren zwischen 250 und 300° über.

Bezüglich der chemischen Zusammensetzung ist bei genaueren technischen Untersuchungen zu berücksichtigen, daß der Rohteer als Hauptbestandteile gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält. Erstere bilden die größere Menge und finden sich vom Heptan C_7H_{16} bis zum festen Heptakosan $C_{27}H_{56}$ vor; der immerhin noch starke Gehalt des Braunkohlenteers an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bewirkt, daß Braunkohlenteeröle, auch die leichter schmelzenden Paraffine, erheblich mehr Jod (erstere bis zu 70 Proz., Paraffin bis zu 9 Proz.) absorbieren als Öle aus Rohpetroleum. Auch die Schieferöle und in noch höherem Maße die Torföle absorbieren mehr Jod als Destillate des Rohpetroleums, und alle vorgenannten Öle aus Braunkohlen-, Schiefer- und Torfteer reagieren daher mit rauchender Salpetersäure und mit Schwefelsäure unter wesentlich stärkerer Temperaturerhöhung als die nur schwach reagierenden Öle aus Rohpetroleum. In geringeren, aber immerhin noch bemerkenswerten Mengen finden sich im Braunkohlenteer Phenole und Kresole, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol und dessen Homologe, Naphthalin (0,1—0,2 Proz.), Chrysen $C_{18}H_{12}$ und Picen $C_{22}H_{14}$. Ferner sind in kleinen, die Gewinnung allerdings nicht lohnenden Mengen Aldehyde, Ketone, Pyridinbasen von C_5H_5N aufwärts bis zum Parvolin C_9H_3N, auch Chinolin und Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Thiophen C_4H_4S und Merkaptane gefunden worden.

Für die technische Bewertung des Teers kommen in erster Linie folgende Punkte in Betracht.

a) Spezifisches Gewicht. Schwankt je nach Ausgangsmaterial zwischen 0,820 und 0,950 (bei Steinkohlen- und Buchenholzteer ist es >1); wird in bekannter Weise (s. S. 85 ff.) mit Pyknometer oder Aräometer festgestellt. Nach Scheithauer wird das spez. Gew. bei 35° R. bestimmt. Die wertvollen Teile des Teers, Kohlenwasserstofföle und Paraffin, erniedrigen, die minderwertigen Kreosotstoffe und basischen Anteile erhöhen das spez. Gewicht.

b) Erstarrungspunkt. ep liegt um so höher, je höher der Paraffingehalt des Teers ist; zur Prüfung taucht man die Quecksilberkugel eines Thermometers in den geschmolzenen, auf 60—70° erhitzten Teer und läßt nach dem Herausziehen des Thermometergefäßes dieses, gegen Luftzug geschützt, abkühlen. Die Temperatur, bei welcher der Tropfen am Quecksilbergefäß erstarrt, ist die Erstarrungstemperatur.

c) Die Destillationsprobe, die wichtigste Prüfung zur Bewertung des Rohteers, läßt die Ausbeute an leichtem Rohöl und an Paraffinmasse erkennen. Man destilliert etwa 200 g Teer in einer Retorte, fängt zunächst das Destillat bis zu demjenigen Punkt, wo ein Tropfen auf Eis erstarrt,

als „leichtes Rohöl", das weitere Destillat bis zu dem Punkt, wo gelblichrote harzige Massen (Picene) übergehen, als „Paraffinmasse" auf. Die rötlichen, Picen enthaltenden Teile werden getrennt aufgefangen. Der gewogene Destillationsrückstand stellt den Koks dar; die Gewichtsdifferenz der anfänglichen Teermenge und der übrigen gewogenen Produkte ergibt die Menge der Gase und Verluste. Bei genauer Prüfung bestimmt man die Destillate nach Temperaturintervallen (bis 150°, bis 250° u. s. w.) unter gleichzeitiger Beobachtung ihres Verhaltens auf Eis.

III. Prüfung der aus Braunkohlen- und Schieferteer erhaltenen öligen Destillate.

Die durch Destillation des Teers, Rektifikation und Abpressen der Paraffinmassen erhaltenen Öle (Benzin, Solaröl, Paraffinöl, Gasöl etc.) werden fast in gleicher Weise wie die entsprechenden Produkte aus Rohpetroleum (s. S. 19 und ff.) geprüft.

Für Gasöl aus Braunkohlenteer kommen noch folgende Punkte in Betracht:

a) Der Kreosotgehalt soll bei gutem Gasöl nur minimal sein. Die Bestimmung erfolgt durch 5 Min. langes Schütteln von je 100 ccm Öl und Natronlauge von 6° Bé. Die Volumenverminderung des Öles ergibt den Kreosotgehalt.

b) Der Schwefelgehalt kann nach S. 38 oder nach Graefe (Angew. Chemie 1904, S. 619) durch Verbrennung in Sauerstoff ermittelt werden; in ersterem Fall wird von schweren Ölen eine gewogene Menge in schwefelfreiem Leuchtöl gelöst.

c) Gehalt an in konz. Schwefelsäure löslichen sog. schweren Kohlenwasserstoffen wird nach S. 23 ermittelt. Eisenlohr ermittelt deren Menge durch mehrfaches Ausschütteln von 300 g Öl mit je 10% konz. Schwefelsäure bis zu dem Punkte, wo das Öl keine Gewichtsabnahme mehr erleidet.

d) Destillationsprobe. Für die Beurteilung eines Gasöls nach den Siedegrenzen ist zu berücksichtigen, daß ein Gasöl um so höherwertig angesehen wird, je geringer die Grenzen sind, innerhalb deren es siedet. Zweckmäßig ist es, die Siedegrenzen zu ermitteln, innerhalb welcher 80 Proz. des Öls übergehen. (Vorläufige Deutsche Verbands-Beschlüsse 1904.) Wie Kreosot und ein hoher Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, so beeinträchtigt auch ein Gehalt an schwereren, über 300° siedenden Ölen den Vergasungswert, es ist daher durch einen Destillationsversuch die Menge dieser Öle bei der Prüfung der Gasöle festzustellen.

Die Siedeanalyse wird im Englerkolben (S. 10) vorgenommen, ermittelt werden die Destillate in Abständen der Siedegrenze von je 50°. Wichtig ist zu bestimmen, nach wie viel Destillatprozenten das Destillat auf Eis erstarrt, weil sich danach entscheidet, ob das Destillat noch auf Paraffin verarbeitet werden kann. (Vorläufige Deutsche Verbands-Beschlüsse 1904).

e) Der Gehalt an Weichparaffinen, welche sich in dem hauptsächlich aus leichteren Ölen bestehenden Gasöl finden, hat (Eisenlohr, Angew. Chem. 1897, S. 300 und 332, und 1898, S. 549) eine besondere Bedeutung in Rücksicht auf den Vergasungswert dieser Öle. Nach Eisenlohrs Versuchen, welche auf dem bereits beschriebenen Apparat von Wernecke ausgeführt sind, ist — ceteris paribus — der Vergasungswert um so höher, je mehr Weichparaffine zugegen sind. Die von Eisenlohr angeregte quantitative Bestimmung der Weichparaffine im Gasöl bedarf aber noch eingehender Durcharbeitung.

Außer der Methode des Ref. hat sich, besonders für praktische Zwecke, nach Scheithauer das Verfahren von Zaloziecki bewährt. Man löst bei Ausübung letzteren Verfahrens etwa 5 g Öl in der zehnfachen Menge Amylalkohol, fällt mit der gleichen Menge nahezu absol. Alkohol bei 0° das Paraffin aus und filtriert es bei dieser Temperatur.

f) Der Flammpunkt wird in einzelnen Fällen zur Orientierung bestimmt (s. Schmieröle).

g) Die Bestimmung des Vergasungswertes nach Wernecke-Helfers, sowie der übrigen Punkte, welche ein summarisches Urteil über die Brauchbarkeit der Gasöle liefert, ist S. 45 u. ff. beschrieben.

Von den Schieferölen liefern die schottischen eine größere Gasausbeute als die französischen, erstere 54—58, letztere 43—44 cbm Gas auf 100 kg Öl, die Messelschen Schieferöle liefern 57—58 cbm Gas mit 10,5 Hefner-Kerzen, 35 kg Teer und 4,6 kg Koks. Diese Angaben haben nur Vergleichswert für gleichartige Anlage und Vergasung. Der Apparat von Wernecke-Helfers hat sich auch in der Braunkohlenteerindustrie nicht allgemeiner eingeführt, weil die mit demselben erhaltenen Ergebnisse wegen ihrer oft geringen Übereinstimmung mit denjenigen des Großbetriebs in der Versuchsgasanstalt nicht genügend praktischen Vergleichswert haben. Eisenlohr hält nach eingehenden neueren Versuchen den Apparat indes für durchaus geeignet zur Bestimmung des Vergasungswertes und hat auch recht gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuchsgasanstalten erzielt (briefliche Mitteilung an den Ref.).

h) Auch *Farbe, Leuchtwert* und *Kältebeständigkeit* von Leuchtöl- und Gasöldestillaten aus Braunkohlenteer u. s. w. werden gelegentlich nach den S. 24 u. ff. beschriebenen Verfahren bestimmt.

IV. Paraffinmassen, -schuppen und fertiges Paraffin aus Braunkohlenteer.

a) Paraffinbestimmung. Für ungefähre Ermittelungen wird die Rohparaffinmasse auf 2—3° abgekühlt und zwischen Filtrierpapier oder Leinewand gepreßt. Von dem abgepreßten und gewogenen Paraffin wird der Schmelzpunkt bestimmt.

Die genaue Bestimmung des Paraffins in diesen Massen geschieht ebenso wie in den Paraffinschuppen nach S. 53.

Weichparaffinschuppen aus Braunkohlenteer, welche nicht mehr als 14 Proz. Öl enthalten, werden nach Eisenlohr (s. oben), wie folgt, auf Paraffingehalt geprüft.

0,5 g Substanz werden in 100 ccm abs. Alkohol gelöst; zur Lösung werden 25 ccm Wasser zugegeben, und die Masse wird auf —18 bis —20° abgekühlt. Das Paraffin wird in der S. 15 beschriebenen Filtriervorrichtung unter Anwendung der Saugpumpe filtriert und mit auf —18° abgekühltem Alkohol von 80° Tr. ausgewaschen, bis sich das Filtrat auf Wasserzusatz nicht mehr trübt. Das Paraffin wird nach Trocknung im Vakuumexsikkator bei 35—40° bis zur Gewichtskonstanz gewogen. Die Gewichtskonstanz ist in 6—8 Stunden erreicht.

Nach Scheithauer hat sich auch das Verfahren von Zaloziecki (s. oben) zur Bestimmung des Paraffins in den Schuppen mit der Maßgabe bewährt, daß man die Schuppen in dem 15—20-fachen Gemisch von Amyl- und Äthylalkohol löst.

Die sonstigen Untersuchungen der Paraffinschuppen und fertigen Paraffine werden, wie S. 53 und unter „Kerzenmaterialien" beschrieben, ausgeführt.

b) Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt. 1. Die Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarröhrchen wird von einzelnen Fabriken den anderen Methoden gegenüber bevorzugt, weil sie nicht nur den Endpunkt des Schmelzens, sondern auch den für die technische Beurteilung wichtigen Beginn des Schmelzens zu beobachten gestattet.

2. Die bekannte Hallesche Methode ist unpraktischer und diffizil auszuführen. Als Beginn des Erstarrens gilt hier die Paraffinnetzbildung in einem flüssigen Paraffintropfen, welcher auf heißem, sich allmählich abkühlenden Wasser schwimmt.

3. Der Shukoffsche Apparat (Chem.-Ztg. 1901, 25, No. 95) hat sich neuerdings für die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinen in der Braunkohlenindustrie eingeführt. Dieser Apparat (Fig. 22) ist eine handlichere Umformung der bekannten Dalicanschen und Finkenerschen Apparate zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fetten.

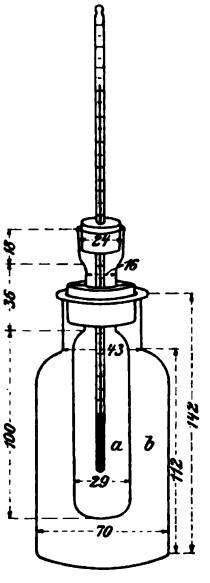
Als Erstarrungspunkt gilt hier derjenige Wärmegrad, bei welchem während der Abkühlung des geschmolzenen Paraffins das Thermometer deutlich längere Zeit stehen bleibt, oder derjenige höchste Wärmegrad, bis zu welchem das Thermometer von selbst nach einigem Verweilen auf einem Punkte ohne äußere Wärmezufuhr steigt.

Bei den, von erheblichen Stearinsäurezusätzen freien Paraffinmassen wird immer nur Stehenbleiben, nicht aber von selbst stattfindendes Ansteigen der Temperatur beobachtet.

Nach Shukoffs Vorschrift werden 30—40 g der zu prüfenden Kerzenmasse im Gefäß a geschmolzen. Sobald die Temperatur der Masse auf etwa 5° oberhalb des Erstarrungspunktes gesunken ist, wird der Apparat stark und regelmäßig geschüttelt, bis der Inhalt deutlich trübe und undurchsichtig geworden ist. Dann wird ohne Schütteln weiter beobachtet, bei welchem Punkt das Thermometer stehen bleibt, bezw. bis zu welchem höchsten Punkt es nach dem Stehenbleiben ansteigt.

Die nach dem Shukoffschen Verfahren erhaltenen Ergebnisse zeigen bei Wiederholungsversuchen höchstens Unterschiede von wenigen Zehntel Graden und stimmen bedeutend besser überein als die nach der Halleschen Methode erhaltenen Zahlen. Bei besseren Paraffinkerzen differieren Beginn und Endpunkt des Schmelzens im Kapillarrohr um höchstens 2—4°, Anfang des Schmelzens liegt über 50°, Endpunkt zwischen 53 und 55°. Die geringeren Marken beginnen schon bei 47—48° zu schmelzen. Endpunkt des Schmelzens und Erstarrungspunkt, nach Hallescher Methode bestimmt, liegen nahe beieinander, selten gehen die Unterschiede bis zu 2°. Die nach der Halleschen Methode gefundenen Zahlen liegen gewöhnlich etwas niedriger als die Endpunkte des Schmelzens im Kapillarrohr und meistens fast genau so hoch wie die nach Shukoff ermittelten Zahlen.

Fig. 22.



Gräfe hat gezeigt, daß bei Mischungen von Montanwachs oder Hartparaffin mit minderwertigem Weichparaffin der Charakter des Materials nur durch ein Verfahren richtig gekennzeichnet werden kann, welches wie das Shukoffsche die Beobachtung der Erstarrungswärme einschließt.

4. Die Bestimmung des Tropfpunktes (nach Finkener) ist nur für zolltechnische Unterscheidung von Paraffin und Ceresin seitens der Steuerbehörden vorgeschrieben (Versuchsausführung s. S. 140).

c) Bestimmung des Kolophoniums geschieht wie bei Ceresin unter Auskochen mit 70-proz. Alkohol (s. S. 79).

d) Sonstige Zusätze oder Verunreinigungen werden nach den unter „Mineralschmieröle" beschriebenen Verfahren ermittelt.

V. Fertige Paraffinkerzen.

a) Gehalt an Weich- und Hartparaffin wird nach S. 53 bestimmt.

b) Biegeprobe. Diese Probe kennzeichnet die Neigung der Kerzen zum Verbiegen, welche vom Gehalt an Weichparaffin abhängig ist; sie wird so ausgeführt, daß 22 mm lange Kerzen, welche an der Spitze 16 mm, am Fuß etwa 18 mm stark sind, an ihrem Kopfende in runde Löcher eines senkrecht aufgestellten Brettes horizontal eingefügt und auf Biegung unter dem Eigengewicht geprüft werden.

Der herausragende Teil der Kerze wird 21 cm lang gewählt. Nach einstündigem Stehen bei 22° wird die Durchbiegung der Kerzen in mm ermittelt. Je größer die Durchbiegung in einer Stunde, um so geringer ist, ceteris paribus, das Material.

Bei Untersuchung anders geformter Kerzen ist das Material in die für die Biegeprobe angegebene Form zu bringen. Zu diesem Zwecke wird die (Metall-)Form angewärmt; etwas oberhalb des Erstarrungspunktes des Kerzenmaterials wird die geschmolzene Masse in die Form eingegossen und diese in Kühlwasser von Zimmertemperatur bis zum Erstarren der Masse gekühlt.

Die Biegeprobe soll nur mit Kerzen vorgenommen werden, die sich wenigstens 6 Stunden außerhalb der Form, und dabei mindestens 3 Stunden in dem Raum befinden, in dem die Biegeprobe vorgenommen wird.

VI. Kompositionskerzen.

a) Definition. Alle Paraffinkerzen enthalten kleine Mengen, 1—2 Proz., Stearin, welche zur Erleichterung des Herausbringens der gegossenen Kerzen aus den Formen zugesetzt werden. Kompositionskerzen sind solche Kerzen, die aus wechselnden Mengen Paraffin und beträchtlichen Mengen Stearin (in der Regel $^1/_3$ Stearin) bestehen. Durch den großen Stearinzusatz verlieren die Kerzen die Transparenz der Paraffinkerze und werden den höherwertigen Stearinkerzen somit auch äußerlich ähnlicher; Stearinzusatz wird bei der Herstellung ständig kontrolliert, damit er sich innerhalb der zulässigen Grenzen bewegt. Die untere Grenze ist durch die bei geringen Stearinzusätzen beginnende Transparenz des Gemisches, die obere durch die Preisdifferenz von Paraffin und Stearin bedingt. Nach Krey differiert der Stearingehalt in Spitze

und Fuß der Kompositions-Kerzen oft um 2—3 Proz.; diese Differenz rührt nach Gräfe (Braunkohle 3, 109) von der in verschiedenen Schichthöhen ungleichartigen Temperatur des Kühlwassers her, durch welches die gegossenen Kerzen zum Erstarren gebracht werden.

Zu Kompositionskerzen wählt man meistens nicht das sehr hoch schmelzende, sondern eine niedriger, nahe bei 50° schmelzende Marke Paraffin. Ein Zusatz von wesentlich unter 49° schmelzendem Paraffin zur Kompositionskerze gilt als Qualitätsverminderung.

Der Schmelzpunkt der Mischungen von Stearin und Paraffin liegt entsprechend dem Raoultschen Gesetz niedriger als der berechnete mittlere Schmelzpunkt.

b) Alkoholkerzen. In den letzten Jahren kamen auch Paraffinkerzen in den Handel, bei denen der äußere Eindruck der weißen Stearinkerze durch Alkoholzusatz zu Paraffinkerzen und bei wesentlich geringerem Stearinzusatz, als dies sonst bei Kompositionskerzen üblich ist, erreicht wird. Durch allmähliches Verdunsten des Alkohols, insbesondere beim Brennen, wird die Kerze allmählich durchsichtiger.

c) Prüfung. Die Prüfung der Kompositionskerzen erstreckt sich in erster Linie auf den Gehalt an Stearinsäure (einschl. Palmitinsäure), welche bekanntlich das höherwertige Material ist. Diese Prüfung erfolgt durch einfache Titrierung des Materials in ätherisch-alkoholischer Lösung mittels $^1/_{10}$ N. alkoholischer Lauge. Der Gehalt an Ölsäure bezw. Isoölsaure (Jodzahl 90,1) ergibt sich aus der Bestimmung der Jodzahl (s. Kap. Fette, Öle und Wachse). Eine Jodzahl 4,5 würde demnach 5 Proz. Ölsäure bezw. Isoölsäure entsprechen. Je geringer die Ölsäuremenge, um so besser — ceteris paribus — das Material.

VII. Montanwachs.

Durch Extraktion mittels Benzin oder Benzol lassen sich, wie oben erwähnt, nicht die gesamten in einer Schwelkohle enthaltenen Bitumenteile, welche durch Verschwelung zu gewinnen sind, gewinnen. 40 bis 50 Proz. des letzteren, bisweilen auch bis 90 Proz. und darüber verbleiben beim Extrahieren in der Kohle. Der Schmelzpunkt des extrahierten Bitumens liegt zwischen 70 und 80°, zuweilen höher, zuweilen auch bedeutend niedriger. Nach Scheithauer („Das Bitumen der Braunkohle", Braunkohle 1904, III Jahrg. 97—98) ist der Schmelzpunkt des Bitumens nicht nur von dem benutzten Lösungsmittel, sondern auch von der Art der Kohle abhängig.

Das durch Extraktion gewonnene Bitumen besteht nach Untersuchungen von G. Krämer und Spilker (Ber. 1902, S. 1212) aus Estern hochmolekularer Säuren, freien Säuren und schwefelhaltigen Begleit-

stoffen. Hübner (Inauguraldissertation, Halle 1903) fand einen ketonartigen Körper $C_{16}H_{32}O$ als Bestandteil des Bitumens.

Durch trockne Destillation wird das Bitumen, wie sich aus der Zusammensetzung des Teers ergibt, in gesättigte, ungesättigte Kohlenstoffe, saure und basische Stoffe unter Abscheidung von Wasser und Kohlensäure zersetzt.

Ramdohr (D. R. P. 2232) hat zuerst 1869 und 1878 versucht, durch Behandeln der Schwelkohle mit Dampf Bitumen zu erhalten; dieses bestand aber aus Teer und festem Bitumen und erforderte zu kostspielige Verarbeitung. Erst 1897 hat E. v. Boyen (D. R. P. 101373 vom 1. Juli 1897) nochmals mit besserem Erfolg die Gewinnung von Bitumen aufgenommen, indem er die grubenfeuchte Braunkohle mit überhitztem Wasserdampf oder die getrocknete Kohle mit Extraktionsmitteln auf Bitumen verarbeitete. Das Bitumen verarbeitete er auf Montanwachs durch mehrfaches Destillieren mit auf 250° erhitztem Wasserdampf, später durch Destillieren im Vakuum. So wurde ein über 80° schmelzendes krystallisiertes weißes Produkt erhalten.

Im Handel ist Montanwachs bisher noch nicht oder nur vereinzelt in kleinen Mengen aufgetreten, weshalb auch noch nicht besondere Prüfungsverfahren für dasselbe vereinbart sind.

Das rohe Montanwachs wird man ähnlich wie rohes Erdwachs auf fremde mechanische Verunreinigungen, Schmelzpunkt u. s. w. prüfen und fremde Zusätze feststellen, soweit dies nach den bekannten Konstanten (s. auch unter Kerzenmaterialien Bd. III) möglich ist. Das gereinigte Produkt wird man auf Schmelz- bezw. Erstarrungspunkt und gleichfalls auf Gegenwart von Zusätzen prüfen müssen.

P. Schieferteer.

Der jetzt in Schottland geschwelte Schiefer gibt gegenüber der früher dort verarbeiteten Bogheadkohle, die bis 35 Proz. Teer lieferte, nur 8—14 Proz. Teer. Der Messeler bituminöse Schiefer gibt 6 bis 10 Proz. Teer. Die Schwelfähigkeit wird in gleicher Weise wie bei den Kohlen geprüft.

Im großen wird in stehenden kontinuierlich arbeitenden Retortenöfen der Systeme Henderson und Young-Beilby unter Mitwirkung von überhitztem Wasserdampf geschwelt. Die hierbei entstehenden Gase werden mit minderwertigem oder ausgekoktem Schiefer unter den Retorten verheizt und dienen ferner zur Beleuchtung der Arbeitsräume oder zum Betriebe der Motoren. Das Schwelwasser enthält ca. 0,6 Proz. Ammoniak und wird dementsprechend auf Ammoniumsulfat verarbeitet. Die Messelschen Schwelwässer liefern noch Brenzkatechin.

Der Schieferteer (spezifisches Gewicht 0,850—0,900, Schmelzpunkt sehr schwankend) wird in gleichen oder ähnlichen Blasen wie der Braunkohlenteer, aber ohne vorherige chemische Reinigung, destilliert, in Schottland meistens ohne Vakuum, in Messel ausschließlich mit Vakuum. Die Unterstützung der Destillation durch Wasserdampf ist bei Schieferteer unschädlich. Die Öldestillate sind etwa die gleichen wie beim Braunkohlenteer und werden auch entsprechend verarbeitet und geprüft. Die Paraffinkrystallisation geschieht in Messel unter steter Bewegung. Überall wird zum Auskrystallisieren künstliche Abkühlung durch Kältemaschinen benutzt.

Q. Torfteer.

Die große Ausdehnung der Torfmoore hat schon zu zahlreichen Problemen und Patenten hinsichtlich einer guten Ausnutzung der Torflager Veranlassung gegeben. Wesentlich ist zunächst die billige und unabhängig von der Witterung zu vollziehende Beseitigung des etwa 90 Proz. betragenden Wassergehalts der Torfmassen unter entsprechender Herabminderung ihres Volumens. Am vorteilhaftesten hat sich für diesen Zweck die Schwelerei bewährt, bei der die abziehenden Feuergase gleich den Torf vortrocknen. Der aus den Pressen kommende Torf kann nach der Vortrocknung unbeschadet transportiert und in Luftschuppen sich selbst überlassen bleiben. Die übrigen auf eine Trocknung abzielenden Patente sind meistens zu kompliziert und gestatten nicht eine genügende Verringerung des Torfvolumens.

Bei der Schwelerei wird der Torf entweder ganz verkokt — der Koks wird dann statt Holzkohle in der Metallurgie benutzt — oder halbverkohlt, so daß eine gute Heizkohle entsteht. Als Schwelprodukte resultieren so 4 oder 2 Proz. Teer, 40 bezw. 36 Proz. Schwelwasser, 21 bezw. 12 Proz. Gase.

Zur Versuchsschwelung im Laboratorium ist eine gute Durchschnittsprobe von etwa 0,5 kg aus einer eisernen Retorte zu destillieren. Der Aschengehalt soll 6—8 Proz. nicht übersteigen. 70 Proz. des erhaltenen Teers werden wie bei der Braunkohle als Ausbeute des Großbetriebes berechnet.

Der kontinuierlich betriebene Schwelofen ähnelt dem Rolleschen, hat aber keine Glocke und wird mit Schwelgas geheitzt. Der zu verschwelende Torf hat 20—30 Proz. Wassergehalt. Entsprechend der natürlichen Stellung des Torfes zwischen Holz und Kohle enthält das Schwelwasser hauptsächlich Ammoniak, Methylalkohol und Holzessig.

Der dem Braunkohlenteer ähnliche Torfteer wird auch entsprechend verarbeitet auf wenig Photogen, Solaröl, Gasöl, Paraffin und die zu-

gehörigen Kreosote. Eine neue Torfverkokungsanstalt in Rußland verarbeitete 18 t lufttrocknen Torf in 24 Stunden bei Gewinnung von Koks oder 25 t Torf beim Arbeiten auf Heizkohle.

Eine größere technische Bedeutung hat der nur in untergeordneten Mengen bisher erhaltene Torfteer noch nicht gewonnen.

Die chemische Zusammensetzung der Teere aus Schiefer und Torf ist derjenigen von Braunkohlenteer qualitativ sehr ähnlich, weicht aber in quantitativer Hinsicht von dieser sehr ab.

R. Erdwachs.

I. Vorkommen, Eigenschaften und Zusammensetzung.

Rohes Erdwachs wird hauptsächlich in Galizien hüttenmännisch durch Bergbau gefördert. Es stellt im Rohzustand eine schwarze wachsartige Masse mit matter Oberfläche von kaum wahrnehmbarem oder schwach bituminösem Geruch dar. Es schmilzt je nach der Qualität, dem Gehalt an öligen Beimengungen gegen 60—85° und ist im Gegensatz zu Paraffin amorph. Die Hauptmasse des Erdwachses besteht aus hochmolekularen gesättigten Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n+2}$, in den Nebenbestandteilen aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen und gefärbten, oxydierten Stoffen.

II. Reinigung.

Das rohe Erdwachs, auch Ozokerit genannt, wird in der Regel mit etwa 20 Proz. konz. Schwefelsäure gereinigt, d. h. von den färbenden Stoffen befreit, wobei etwa 20 Proz. Wachs verloren gehen. Die saure Masse wird mittels der kohligen Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation weiter gereinigt, wodurch naturgelbes Wachs erhalten wird. Durch wiederholte Reinigung, wobei die Rückstände in erwärmten Filterpressen von dem gereinigten Erdwachs (Ceresin) getrennt und die in der Kohle verbleibenden Ceresinmengen durch Extraktion mit Benzin gewonnen werden, erhält man weiße Fabrikate, deren Wert nach der Farbe und Höhe des Schmelzpunktes beurteilt wird.

III. Die Prüfung auf Ausbeute

beim Raffinieren geschieht nach B. Lach (Chem.-Ztg. 9, 105) durch Erhitzen von 100 g Rohwachs mit 20 g rauchender Schwefelsäure auf 170—180° bis zum Verschwinden der schwefligsauren Dämpfe. In die Gewichtsabnahme ist, da alsdann die Schwefelsäure aufgebraucht ist, der Verlust durch Verflüchtigung von Ceresindämpfen eingeschlossen. In die

heiße Masse werden 10 Proz. Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstände, die nahe bei 140° getrocknet wurden) eingerührt. Von der erkalteten Masse wird ein aliquoter Teil im Soxhletapparat mit Benzin extrahiert. Die Menge des Benzinextraktes ergibt die Ausbeute.

IV. Verfälschungen und Prüfung.

Da Erdwachs und Ceresin sehr teuer sind — sie dienen zur Fabrikation von Kabeln, Walzenmassen, Luxus- und feinen Kirchenkerzen u. s. w. — so werden sie sehr häufig, und zwar meistens mit dem billigeren Paraffin, verfälscht.

a) Gegenwart von Paraffin ist oft schwer zu erkennen.

1. Bei erheblichen Zusätzen ist Paraffin im Rohwachs durch die starke Verringerung des Raffinationsverlustes zu erkennen, den das Material beim Behandeln mit Schwefelsäure erleidet.

2. Da Paraffin in der Regel einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt als Ceresin hat, meistens 50—54° C., weichere Sorten bis zu 35°, härtere bis zu 60°, so kann man auch aus dem Schmelzpunkt der zu untersuchenden Probe bis zu einem gewissen Grade Schlüsse auf grobe Paraffinzusätze ziehen.

3. Spez. Gewicht von Paraffin (ep. 44—58°) liegt bei + 15° zwischen 0,867 und 0,915; der Schmelzpunkt steigt mit dem Gewicht. Ozokerit vom Schmelzpunkt 56—82° hat je nach der Höhe des Schmelzpunktes spez. Gew. = 0,912—0,943. Hiernach lassen sich auch aus dem spez. Gewicht Schlüsse auf Reinheit ziehen.

b) Zusätze von Kolophonium werden in der Probe durch erschöpfendes Auskochen mit 70-proz. Alkohol nachgewiesen; die vereinigten Auszüge werden nach völligem Erkalten filtriert. Aus der klaren Lösung wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand wird bei 110—115° bis eben zur Klarflüssigkeit getrocknet und gewogen. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Fettsäuren wird der mit 70-proz. Alkohol erhaltene Auszug nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nach der S. 119 gegebenen Vorschrift weiter verarbeitet.

Auch in Paraffin kann in gleicher Weise Kolophonium bestimmt werden.

c) Erdölrückstände und Rückstände von der Mineralöldestillation geben sich im Erdwachs dadurch zu erkennen, daß sie, mit Petroleumbenzin behandelt, starke Asphaltniederschläge geben, welche in Benzol löslich sind und, aus Benzollösung abgedampft, einen festen schwarzglänzenden Asphaltlack hinterlassen, während rohes Erdwachs sich in Benzin fast völlig löst, bezw. nur äußerst geringfügigen wenig charakteristischen Rückstand (mechanische Verunreinigungen) hinterläßt.

d) Mineralische Zusätze wie Talk, Kaolin, Gips werden nach dem Veraschen oder Auflösen des Erdwachses in Benzin durch Untersuchung des Rückstandes nach den bekannten analytischen Verfahren qualitativ und quantitativ ermittelt.

e) Zusätze von Stearin, Palmitin, Japanwachs, Talg u. s. w. werden nach den S. 74—75 und im Abschnitt „Fette, Öle und Wachse" beschriebenen Verfahren festgestellt.

f) Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Tropfpunkt werden, wie unter Paraffin und S. 139 beschrieben, ermittelt. In der Regel wird bei Ceresin der Schmelzpunkt im Kapillarrohr, bei rohem Erdwachs und bei zolltechnischen Prüfungen der Tropfpunkt festgestellt.

Untersuchung der Schmiermittel.

Von

Prof. Dr. D. Holde.

Als Schmiermittel werden heutzutage bei Maschinen, Transmissionen, Wagenachsen, Dampfzylindern, Turbinen etc. folgende Stoffe bezw. Gruppen von Stoffen benutzt:

*a) **Mineralschmieröle.*** Sie bilden das zur Zeit sowohl des billigen Preises als auch großer technischer Vorzüge wegen beliebteste Schmiermaterial und werden in großen Mengen aus Rußland und Amerika, zum geringeren Teil aus Galizien, bezw. Österreich-Ungarn in Deutschland eingeführt, zum kleinen Teil ($^1/_5$) werden sie im Inland aus deutschem Rohöl oder ausländischen Roh- und Halbfabrikaten gewonnen.

Die deutschen Staatsbahnen verbrauchten im Jahre 1903 etwa 20 Millionen kg Schmieröl für Wagenachsen, von denen ein großer Teil aus dem an Schmieröl sehr reichen schweren Wietzer Rohöl hergestellt wurde. Je nach dem Verwendungszweck benutzt man teurere helle, d. h. raffinierte Öle oder dunkle, z. T. raffinierte oder gar nicht raffinierte Mineralschmieröle. Derartige Öle bestehen aus den hochsiedenden (über 300° destillierenden) Teilen oder den undestillierten dickflüssigen bis salbenartigen Rückständen des Rohpetroleums. Diese, allen Mineralschmierölen eigenartige Zusammensetzung bedingt zwei unerläßliche, nach Bedürfnis abzustufende Eigenschaften solcher Öle: die schwere Verdunstbarkeit, sowie dementsprechende Volumenbeständigkeit und geringe Feuergefährlichkeit einerseits und andererseits eine gewisse Zähflüssigkeit, welche das Öl im Gegensatz zu den leichteren Rohpetroleumdestillaten (Benzin, Petroleum, Putzöl) je nach dem Verwendungszweck befähigt, unter den herrschenden Druckverhältnissen noch eine genügende Schichtendicke zwischen den aneinander gleitenden Metallflächen zu bilden und an den letzteren genügend haften zu bleiben.

Man kann die Mineralschmieröle je nach der Verwendungsweise in folgende Unterklassen einteilen:

1. Spindelöle für Spinnereimaschinen, unter sehr geringem Druck gehende leichtflüssige helle Öle, fe 5—12 bei 20°, fp Pensky 160—200°.

2. Eismaschinen- oder Kompressoröle, leichtflüssig, fe bei 20° = 5—7, ep unter —20°, fp Pensky zwischen 140 und 180°. Diese Öle müssen entsprechend ihrer Verwendungstemperatur (bis —20°) eine sehr tiefliegende Erstarrungsgrenze haben.

3. Leichte Maschinen-, Transmissions-, Motoren- und Dynamoöle, mäßig zähflüssig, fe bei 20° 13—25, fp Pensky 170 bis 220°. Gasmotorenöle haben fp Pensky 195—220. Das leichte russische Mineral-Maschinenöl Nobel II hat fe bei 20° = 12,4, bei 50° 3,0; spez. Gew. = 0,900, fp = 170°.

4. Schwere Transmissions- und Maschinenöle, zähflüssig, fe bei 20° 25—45, in einzelnen Fällen bis 60, fp Pensky 190—220°.

Die typischen Marken Nobel I, Bakuin u. s. w. haben fe bei 20° zwischen 41 und 44.

Die vorgenannten Gruppen von Ölen sind in der Regel raffiniert und im Reagensglas bräunlichgelb bis braunrot gefärbt, einzelne teurere Öle der Gruppen a—c sind sogar farblos, einzelne, insbesondere Kompressoröle sind öfter künstlich violettrot gefärbt. Geringere Marken schwerer Maschinenöle sind im Reagensglase undurchsichtig.

5. Dunkle Eisenbahnwagen- und Lokomotivöle, fe für Sommeröl bei 20° = 45 — 60, für Winteröl 25—45, fp Pensky über 140° ep für Sommeröl unter —5°, für Winteröl unter —20°. Vorstehende Eigenschaften verlangen die preußischen Staatsbahnen.

6. Dampfzylinderöle, höchstsiedende Destillationsprodukte von sehr dickflüssiger bis salbenartiger Beschaffenheit, die entweder bei Zimmerwärme oder mehrere Grade über 0 zu dünnsalbigen Massen erstarren; fe beträgt bei 50° = 23 — 45, Heißdampfzylinderöle haben oft höheren fe, bei 50° z. B. 50—60. Sind diese Öle destilliert oder undestilliert über Fullererde filtriert, so sind sie von braunroter Farbe und durchscheinend; sind sie nicht filtriert und undestilliert, so sind sie grünschwarz und undurchsichtig. Bei auffallendem Lichte sind die amerikanischen helleren Öle meistens graugrün, die russischen bläulich. fp liegt je nach der Qualität des Öles zwischen 220 und 315°; bessere Marken zeigen fp stets über 260°, sehr schwer verdampfbare Heißdampfzylinderöle haben fp im Pensky über 280° bis zu nahezu 300° und darüber.

b) Fette Öle. Von diesen werden hauptsächlich rohes und raffiniertes Rüböl, Senfsaatöl, Olivenöle (Baumöl), Rizinusöl, Klauenfette und Knochenöle, Spermacetiöl, Talg (zur Stopfbüchsenschmierung bei Dampfzylindern), Palmöl, Wollfett, Tran als Schmiermittel benutzt. Rohes Rüböl wird in Mischung mit dunklen Mineral-

ölen zur Schmierung von Lokomotivzylindern benutzt; in den letzten Jahren treten indessen auch an Stelle dieser Mischungen reine Mineralzylinderöle, auch solche mit geringen Mengen Knochenölzusatz. Olivenöl und Rizinusöl werden auf Dampfschiffen, das Rizinusöl insbesondere in den heißen Gegenden von italienischen Schiffen, da Rizinusöl in Italien viel gewonnen wird, verwendet. Wollfett wird erst neuerdings und zwar meistens in Mischung mit Mineralöl etc. als Schmiermittel in Anwendung gebracht.

*c) **Mischungen von fetten Ölen und Mineralölen*** werden in recht großem Maßstabe benutzt (s. auch vorstehend unter b). Geblasene, sehr dickflüssige Rüböle werden hauptsächlich in Mischung mit Mineralmaschinenöl zur Schmierung der unter hohem Druck laufenden kalten Teile der Schiffsmaschinen hoher Pferdekraftzahl verwendet. In kleinen Mengen (2—12 Proz.) sind Zusätze von Klauen- und Knochenfetten zu dickflüssigen Mineralzylinderölen beliebt.

*d) **Konsistente Fette.*** Die sogenannten konsistenten Maschinenfette sind in der Regel Aufquellungen von Kalkseifen (ev. gemischt mit Alkaliseifen) in Mineralölen unter Beimischung von kleinen (in der Regel 2—6 Proz.) Mengen Wasser; sie werden in Rücksicht auf Sparsamkeit und bequeme Handhabung der Schmierung hauptsächlich zur Schmierung von Transmissionen, Leerscheiben, Kurbelzapfen u. s. w. benutzt; ihr Fließpunkt liegt meistens zwischen 70 und 80°. Auch Mischungen von Wollfett, Talg, Alkaliseifen u. s. w. kommen in Mischung mit Mineralölen als konsistente Fette in den Handel, ferner Mischungen mit Graphit als Zahnradschmiere, als Fahrradkettenschmiere u. s. w.

Geringwertige Abarten der konsistenten Fette sind die Wagenfette, welche zur Schmierung der Radachsen gewöhnlicher Wagen dienen. In ihnen sind öfter neben Kalkseife Harzöl, Braunkohlenteeröl und andere minderwertige Öle, z. B. Steinkohlenteeröl, ferner erhebliche Mengen feiner sogen. fettiger Magnesiasilikate (Talk, Serpentin u. s. w.), ferner aber auch bei geringeren Marken freier Kalk, Sand, Schwerspat, Gips etc. zugegen. Zahnrad-, Treibriemen- und Walzenschmieren, die auch zu den konsistenten Schmieren zu rechnen sind, haben sehr wechselnde Zusammensetzung, s. a. S. 54 „Erdölpeche".

*e) **Emulgierbare sog. wasserlösliche Mineralöle*** bestehen aus flüssigen Auflösungen von Ammoniak- oder Alkaliseifen in hellen Mineralölen (unter Alkohol- und Benzinzusatz); sie dienen hauptsächlich zur Schmierung von Werkzeugmaschinen, ferner wegen ihres unter 0° liegenden Erstarrungspunktes als Füllflüssigkeit von hydraulischen Pressen und Druckleitungen, als Einfettungsmittel für Garne in der Textilindustrie, als Sprengöl (z. B. „Westrumit") zur Beseitigung von Straßenstaub. Bei Straßensprengölen benutzt man als Ölgrundlage dunklere billige Öle. Die

Eigenschaft der emulgierbaren Öle, beim bloßen Anrühren mit großen Mengen Wasser milchige Flüssigkeiten zu geben, welche das Rosten der zu kühlenden Metallteile verhindern, bedingt ihre Beliebtheit als Werkzeugmaschinenöl.

f) Kautschuköle, d. s. zwecks Erhöhung der Konsistenz und Schlüpfrigkeit bereitete Auflösungen von geringen Mengen unvulkanisiertem Kautschuk in Mineralschmierölen.

g) Nichtölige Schmiermittel werden dort benutzt, wo organische Schmiermittel durch die bei der Maschine in Betracht kommenden chemischen Einflüsse zerstört würden, z. B. wird bei Chlorkompressionszylindern konz. Schwefelsäure, bei Sauerstoffkompressionszylindern wässerige Glyzerinlösung benutzt. In den Schwefligsäure-Eismaschinen schmiert die flüssige schweflige Säure Kolben und Zylinder selbst.

A. Mineralöle.

I. Äußere Erscheinungen.

Farbe, Durchsicht, Geruch und Konsistenz geben dem geübten Beobachter bereits wertvollen Anhalt für die Beurteilung, Klassifizierung des Materials und den Gang der Untersuchung; sie werden in der Regel im Reagensglas beobachtet. Der Geruch gibt sich beim Verreiben auf der Handfläche meistens noch schärfer zu erkennen.

a) Farbe. Im Bedarfsfall ist die Farbe in 10 cm weiter Schicht anzugeben, in welcher die Beobachtung natürlich schärfer ist. Genaue Messungen der Farbe, wie sie allerdings nur selten bei Maschinenölen verlangt werden, sind im Kolorimeter von Stammer auszuführen (s. Petroleum S. 25).

Die Farbe variiert je nach dem Reinigungsgrad von wasserhell (Paraffinum liquidum) über gelb, rötlichgelb u. s. w. bis blutrot im durchfallenden Licht. Die nicht mit Entscheinungsmitteln (Nitronaphthalin, Anilinfarbstoffen) behandelten hellen Öle fluoreszieren sämtlich, amerikanische Öle mit stark grasgrünem, russische Öle mit bläulichem Schimmer.

Ist man bezüglich der Fluoreszenz im Zweifel, so entscheidet die Farbe eines Tropfens auf schwarzem Glanzpapier; fluoreszierende Öle erscheinen hierbei schön blau, entscheinte fast ganz schwarz. (Nachweis von Entscheinungsmitteln s. S. 133.)

Öle, welche erhebliche Mengen Destillationsrückstände enthalten, und nicht über Fullererde filtriert wurden, sind undurchsichtig und braun bis grünschwarz. Hierher gehören die Eisenbahnwagen- und Lokomotivöle, Bergwerks- und sonstige Kleinbahnöle. Wohl sämtliche Maschinenöle sind destilliert, also im Reagensglas durchsichtig.

Unter den Dampfzylinderölen finden sich im Reagensglas rötlich durchscheinende Destillate oder durch Filtrieren über Fuller- bezw. Floridaerde (Aluminiummagnesiumhydrosilikat) in gleichem Grade aufgehellte Rückstände oder endlich unfiltrierte undurchsichtige grün- oder braunschwarze Rückstände. Feste, leicht schmelzbare Teilchen, welche sich in dünner Schicht bei Zylinderölen zeigen, rühren entweder von Paraffin, Pechteilchen oder von Erdwachs her. Letzteres wird zur künstlichen Verdickung vereinzelt russischen Zylinderölen beigefügt.

Feine Trübungen in hellen Ölen rühren oft von Wasser her.

b) Konsistenz. Zur Beurteilung der Konsistenz nach der äußeren Erscheinung sind folgende Unterschiede festzusetzen:

dünnflüssig oder petroleumartig,
wenig zähflüssig oder spindelölartig,
mäßig zähflüssig, entsprechend leichten Maschinenölen,
zähflüssig, entsprechend schweren Maschinenölen,
sehr dickflüssig, entsprechend flüssigen Zylinderölen,
salbenartig (dünn- oder dicksalbenartig),
schmalzartig,
butterartig,
talgartig.

Dampfzylinderöle zeigen, infolge von Bewegung und Temperaturschwankungen vor der Prüfung, öfter bedeutende Schwankungen ihrer Konsistenz; das eine Mal erscheinen sie nicht fließend, das andere Mal fließend. Um nun eine tunlichst einheitliche Beurteilung der Konsistenz zu erzielen, werden diese Öle im 15 mm weiten Reagensglas 3 cm hoch aufgefüllt, 10 Minuten im kochenden Wasserbad erwärmt und dann vor der Prüfung ihrer Konsistenz noch 1 Stunde unter Vermeidung von Bewegung im Wasserbad von 20° belassen. Die Prüfung geschieht durch Neigen des Probeglases.

c) Mechanische Verunreinigungen wie Strohteilchen, Spundfasern etc., welche man bei hellen Ölen schon in der Probeflasche oder beim Umgießen erkennt, lassen sich in dunklen Ölen beim Durchgießen durch ein feinmaschiges Sieb erkennen. Man bediene sich der $^1/_3$ mm Siebmaschenweite. Durch ein solches Sieb gieße man in der Regel wenigstens 250 ccm Öl.

II. Spezifisches Gewicht.

Das spez. Gew. kann bei Mineralölen nur als Kennzeichen für die Klassifizierung von Mineralölen bestimmter bekannter Herkunft, sowie als Identitäts- und Vergleichsprobe dienen.

Die Begrenzung desselben in Rücksicht auf den Gebrauchszweck ist nicht erforderlich. Nur wenn Öle bestimmter Herkunft verlangt

werden, sind zur Klassifizierung bestimmte, nicht zu eng zu wählende Gewichtsgrenzen festzusetzen (Deutsche Verbandsbeschlüsse).

a) Normal-Ölaräometer. Das spez. Gew. flüssiger Fette, Wachse und Mineralöle wird bei Vorhandensein genügender Ölmengen mit den amtlich geeichten Normalaräometern für schwere Mineralöle (Normaltemperatur $+15^0$, Einheit Wasser von $+4^0$) bestimmt[1]). Man füllt das Öl, nachdem es längere Zeit im Versuchsraum gestanden hat, in 5—6 cm weite, wenigstens 50 cm hohe Glaszylinder, welche auf einem mit 3 Stellschrauben versehenen Brett stehen, und läßt die Aräometer langsam in das Öl hinabgleiten. Die Ablesung erfolgt etwa $^1/_4$ Stunde nach Eintauchen der Spindel, so daß diese sicher die Temperatur des Öles angenommen hat. Man liest die der jeweiligen Zimmerwärme entsprechende Öltemperatur, z. B. $17{,}5^0$, am Thermometer der Spindel, und in der Höhe des ebenen Spiegels der Flüssigkeit das für die Versuchstemperatur gültige spez. Gew. des Öles ab. Bei dunklen Ölen liest man das Gewicht am oberen Wulstrande des Öles ab und addiert 0,0015 oder 0,0010 zu dem gefundenen Gewicht, je nachdem die Papierskala kleiner oder größer als 16 cm ist. Die Spindel muß bei den Ablesungen frei im Öle schweben.

Die so festgestellten Ablesungen werden dann auf $+15^0$ (für Eisenbahnöle beträgt die Normaltemperatur zur Zeit $+20^0$) umgerechnet, indem man für je 1^0 Differenz der Versuchstemperatur gegenüber der Normaltemperatur $\pm 0{,}00065$ Korrektur anbringt, je nachdem die Versuchstemperatur oberhalb oder unterhalb der Normaltemperatur liegt.

Beispiel.

Abgelesenes Gewicht	0,9010 bei $17{,}5^0$
Korrektur für Niveauablesung . . .	+ 0,0010
$2{,}5 \times 0{,}00065$ Korrektur f. Temperatur	+ 0,0016
Spez. Gew. bei Normaltemp. von 15^0	0,9036

Nach Mendelejeff sind folgende Korrekturen für die spez. Gew. bei hochsiedenden russischen Petroleumdestillaten verschiedener Siedegrenzen anzubringen:

Für spez. Gew.	Korr. pro 1^0 Wärme
von 0,860—0,865	0,000700
- 0,865—0,870	0,000692
- 0,870—0,875	0,000685

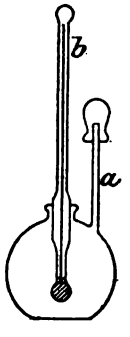
[1]) Für die Ermittelungen der Dichte von amerikanischem Petroleum und dessen Produkten mit Hilfe des Thermoaräometers sind die erforderlichen Tafeln von der Normaleichungskommission ausgearbeitet. (Verlag von Julius Springer, Berlin.)

Für spez. Gew.	Korr. pro 1° Wärme
von 0,875—0,880	0,000677
- 0,880—0,885	0,000670
- 0,885—0,890	0,000660
- 0,890—0,895	0,000650
- 0,895—0,900	0,000640
- 0,900—0,905	0,000630
- 0,905—0,910	0,000620
- 0,910—0,920	0,000600

*b) **Kleine Aräometer.*** Stehen nur kleine Ölmengen zur Verfügung und genügt eine Genauigkeit bis zur 3. Dezimale, so kann man die kleinen, etwa 16 cm langen Normalaräometer benutzen, welche in ganzen Sätzen (spez. Gew. 0,64 bis 0,940) von den „Vereinigten Berliner Fabriken für Laboratoriumsbedarf" bezogen werden können. Diese Aräometer sind nicht mit Thermometer versehen, so daß die Öltemperatur besonders gemessen werden muß. Bei Benutzung dieser besonders für Betriebskontrolle geeigneten Aräometer wird das Öl in kleine, etwa 3—3,5 cm weite und 16 cm hohe Zylinder eingefüllt.

*c) **Pyknometer.*** Bei kleinen Ölmengen, welche auch zur Bestimmung mit kleinen Aräometern nicht ausreichen, bei dickflüssigen Zylinderölen, in welchen das Aräometer zu langsam niedersinkt, und insbesondere für Versuche, bei denen die festgestellten spez. Gew. selbst in der 4. Dezimale nur mit geringen Fehlern (0,0001—0,0004) behaftet sein sollen, benutzt man zur spez. Gewichtsbestimmung Pyknometer vom Inhalt 15—50 ccm mit Steigrohr und Thermometer (Fig. 23). Die Umrechnung des auf Wasser von 4° bezogenen spez. Gew. von Zimmertemperatur auf die vorgeschriebene Temperatur, geschieht, wie oben angegeben.

Fig. 23.



Bei kleinen Mengen Öl (wenige ccm), welche auch zur Füllung kleinerer Pyknometer nicht ausreichen, füllt man das Pyknometer nur bis kurz unter dem Steigrohransatz mit Wasser auf, wiegt, füllt hierauf mit Öl und setzt das Thermometer dann so ein, daß nur Öl, aber kein Wasser in den Hals oder das Steigrohr eindringt. Das Pyknometer wird alsdann wieder gewogen.

Die im Pyknometer enthaltene Wassermenge w_1 wird vom „Wasserwert" des Pyknometers abgezogen; die Differenz ergibt die Menge des von der Ölmenge O verdrängten Wassers w_2. $\frac{O}{w_2}$ ergibt das spez. Gew. des Öls bei der Versuchstemperatur und wird auf + 15° umgerechnet.

Tab. IX.

Spez. Gewichte verschiedener Öle bei + 15°.

Petroleum	Spindelöle, Paraffinöle etc.	Leichte bis schwere Maschinenöle	Zylinderöle
Russische Mineralöle			
0,800—0,830	0,850—0,900	0,900—0,915	0,909—0,932 (selten bis 0,95)
Amerikanische Mineralöle			
0,780—0,800	0,840—0,907	0,875—0,914	0,883—0,895
Schweres Harzöl	Steinkohlen-teeröl	Braunkohlen-teeröl	Nicht trocknende vegetabilische Öle
0,973—0,982 (harzreiches Öl bis 1,0)	1,090—1,100	0,893—0,974	0,913—0,925
Halbtrocknende vegetabilische Öle	Trocknende vegetabilische Öle	Klauenfette, Knochenöle	Flüssige Wachse z. B. Spermacetiöl
0,921—0,936	0,923—0,943	0,913—0,917	0,876—0,884
Lebertrane	Walfischtran	Meerschweintran	Robbentran
0,922—0,931	0,919—0,930	0,926—0,938	0,915—0,930

Bei Steinkohlenteeröl, Erdölpech u. s. w., welche schwerer als Wasser sind, verfährt man, wie folgt: Man gießt eine ganz kleine Menge der nötigenfalls geschmolzenen Substanz auf den Boden des Gefäßes, wiegt alsdann, füllt das Gefäß mit Wasser ganz voll und wiegt wiederum nach dem Abtrocknen des gefüllten Gefäßes.

d) Die Alkoholschwimmmethode. Stehen nur äußerst geringe Mengen Öl zur Verfügung oder liegen bei Zimmerwärme feste Fette wie Talg, Walrat etc. zur Prüfung vor, so kann man auch, aber nur für in verdünntem Alkohol nicht lösliche Produkte, die sogen. Alkoholschwimmmethode anwenden.

Zur Ausübung dieser Methode probiert man durch vorsichtiges Eintropfenlassen des Öles bezw. geschmolzenen Fettes in einige Alkohole

von verschiedenen spez. Gewichten aus, zwischen welchen Zahlenwerten das gesuchte spez. Gew. liegt. Man verändert hierauf bei demjenigen Alkohol, dessen spez. Gew. demjenigen des Fettes am nächsten liegt, unter Umrühren mit dem Thermometer unter Zusatz sehr verdünnten Alkohols bezw. absoluten Alkohols das spez. Gew. so lange, bis ein Tropfen des Fettes im Alkohol schwebt, d. h. weder an die Oberfläche steigt noch zu Boden fällt. Das spez. Gew. dieses Alkohols, mittels Pyknometer oder Mohrscher Wage ermittelt, zeigt das spez. Gew. des Fettes an, welches alsdann wie üblich auf Normaltemperatur umzurechnen ist. Luftbläschen im Fett und im Alkohol sind zu vermeiden.

III. Die Ausdehnungskoeffizienten

dienen zur Umrechnung der spez. Gew. auf verschiedene Wärmegrade, zur Berechnung der Expansionsräume bei Transporten von Ölen u. s. w.

*a) **Die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten*** erfolgt entweder durch Ermittlung der spez. Gewichte bei verschiedenen Temperaturen oder durch direkte Ablesung der Ausdehnung in Dilatometern. Letzterem Zweck dient die Apparatenanordnung (Fig. 24–27) von Holde, welche die gleichzeitige Prüfung von 8 Ölen und bequemes Konstanthalten der Temperatur in beliebiger Höhe gestattet. Die etwa 30 ccm fassenden Dilatometer haben Kugelform und graduierten 0,7 mm weiten Hals von 850 cbmm Inhalt. Das Anfangsvolumen des Öles bei Zimmerwärme wird in einem großen Wasserbad (2 ineinandergesetzte große Bechergläser, Fig. 25) eingestellt. Später werden die Dilatometer durch ein Dampfwasserbad *B* (Fig. 26) auf konstanter Temperatur gehalten. Das Wasserbad *B* (Fig. 26) wird durch das mittels Bunsenbrenner zu erhitzende Dampfbad *A* erwärmt. Je nach der gewünschten Temperatur wird letzteres mit Äthyläther (Kp. 35°), Bromäthyl (Kp. 38°), Chloroform (Kp. 61°), Schwefelkohlenstoff, Alkohol u. s. w. beschickt. Zur Verdichtung der Dämpfe dient der Kühler *e*. In dem Wasserbad können gleichzeitig 10 an Gummiringen pendelnde Dilatometer nebst einem $^1/_{10}$ Grade anzeigenden Normalthermometer Platz haben. Die Öle werden in die Dilatometer gemäß Fig. 27 mittels kupfernen oder Messingkapillarrohrs

Fig. 25.

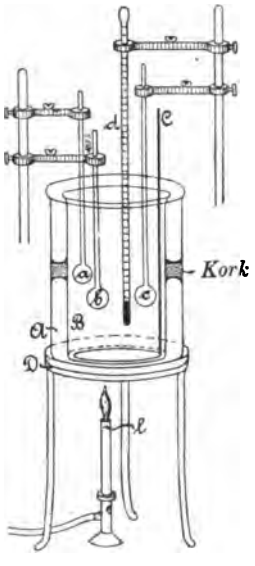
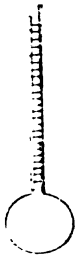


Fig. 24.



aufgesaugt. Die Dilatometer werden bei gleicher Anordnung durch Einblasen von Luft entleert.

Die nach Herausnahme der Kapillare aus dem Dilatometer häufig unten am Röhrenhals im Öl haftende Luftblase läßt sich meistens durch wiederholtes kurzes Saugen mittels der Kapillare entfernen. Die Glaswandung wird von anhaftendem Öl mittels eines unten gewindeartig zugeschnittenen und mit kleinem Wattepfropf versehenen Drahts gereinigt. Die benutzten Dilatometer werden später mit Äther, unter Anwendung eines Kapillartrichters, gereinigt; die Ätherreste werden ausgeblasen.

Fig. 26.

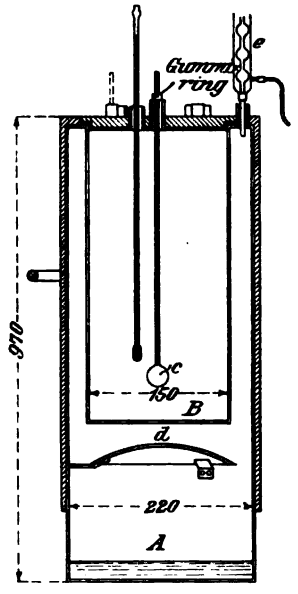
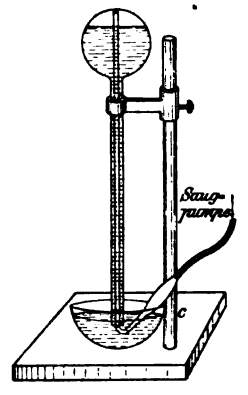


Fig. 27.



Vor der Benutzung müssen die Röhren durch Auswägen mit Quecksilber bezw. Verschieben eines in die Röhre gebrachten gewogenen Quecksilberfadens genau kalibriert werden.

Das Quecksilber kann durch Einschieben eines dünnen Glasfadens in ein Bechergläschen gespült werden, welcher vorher mit dem Glasfaden gewogen wurde. Aus den erhaltenen Gewichten werden die Volumina des Quecksilbers bezw. der Röhrenabschnitte berechnet.

Für alle Röhren müssen Korrekturentabellen angefertigt werden. Der Kugelinhalt bis zur 0-Marke wird durch Auswägung mit Wasser oder Öl bestimmt; diese Wägungen werden auf den luftleeren Raum bezogen; nur die Wägungen der Quecksilberfäden in der Röhre brauchen nicht auf den leeren Raum bezogen zu werden, da die hierdurch bedingten Fehler zu geringfügige sind.

b) Zur Berechnung von α dient die Formel

$$\alpha = \frac{V_1 - V}{(t_1 - t)\,V} + c,$$

V ist das Anfangsvol. des Öls für die Temperatur t; V_1 das Vol. bei der höheren Temperatur t_1 und c der Ausdehnungskoeffizient des Glases 0,000025. Die hiernach für verschiedene Temperaturintervalle bestimmten Ausdehnungskoeffizienten verschiedener typischer Mineralschmieröle sind folgende:

c) Die Werte für α betrugen bei schweren zähflüssigen Mineralmaschinen- und Wagenölen (spez. Gew. mindestens 0,908) zwischen + 20 und + 78°: 0,00070—0,00072. Bei denjenigen dieser Öle, welche unter 20° feste Vaselin- oder Pechteilchen suspendiert enthalten, ist zwischen 12 und 20° infolge Schmelzung der festen Teile α höher als bei den anderen ganz homogen flüssigen Ölen, nämlich 0,00075—0,00081.

Bei leichtflüssigen, zum Schmieren leichtgehender Teile, z. B. von Spindeln, kleinen Dynamos u. s. w., benutzten Ölen (spez. Gew. $< 0{,}905$ bei 15°) ist α höher als bei schweren Maschinenölen, nämlich 0,00072 bis 0,00076 zwischen 20 und 78°.

Bei homogen flüssigen Mineralölen steigt α mit steigender Temperatur langsam, entsprechend dem Verhalten sonstiger homogener Flüssigkeiten.

Bei Ölen, welche leicht schmelzbare Vaselin- oder Pechteile suspendiert enthalten, sinkt α zunächst mit steigender Temperatur bis zur vollständigen Verflüssigung aller schmelzbaren Teile; hierauf beginnt α mit steigender Temperatur wieder zu wachsen.

α ist bei Mineralölen verschiedener Herkunft, bei sonst gleicher Zähigkeit, nicht unerheblich verschieden, was den Unterschieden der chemischen Zusammensetzung entspricht, ferner läßt die erwähnte Änderung von α beim Erhitzen der Öle leicht schmelzbare Paraffin- oder Pechteilchen erkennen.

d) Die Korrektur für die Umrechnung der spez. Gewichte von einer gegebenen Temperatur auf eine höhere oder niedere Temperatur beträgt bei flüssigen Mineralschmierölen für je 1° 0,00063—0,00072, oder etwa 0,00065 im Mittel.

Bei Bestimmung des spez. Gew. im Pyknometer bei höheren Wärmegraden über 30° ist auch noch die Ausdehnung des Pyknometergefäßes zu berücksichtigen.

Die Korrektur für die spez. Gew. der vaselinartigen oder sehr schwer flüssigen Zylinderöle, bei denen α zwischen 0,000777 und 0,000876 gefunden wurde (Mitteil. 1895, Ergänzungsheft V, 23), ist im Mittel zu 0,00075 anzunehmen. Vereinzelt wurden auch niedrigere Werte gefunden.

Für rumänische Erdölresiduen ist nach Singer α 0,00073—0,00079 (Chem. Rev. 1996, S. 298).

IV. Die Zähflüssigkeit.

Die Zähflüssigkeit der Öle wird jetzt fast allgemein bei technischen Behörden und in den Mineralölfabriken des Festlandes auf dem Englerschen Apparat bestimmt, dessen Vorzug in großer Einfachheit und Übersichtlichkeit der Anordnung besteht[1]) (Fig. 28—29).

Wie die ersten Viskosimeter von Vogel, Colemann, Fischer u. a., so gestattet auch der Englersche Apparat nur eine Ordnung der Öle nach ihrer Zähflüssigkeit durch Ermittlung ihrer Ausflußzeiten aus einem engen Röhrchen unter bestimmten Fließbedingungen bei gleicher Anfangs-

Fig. 28.

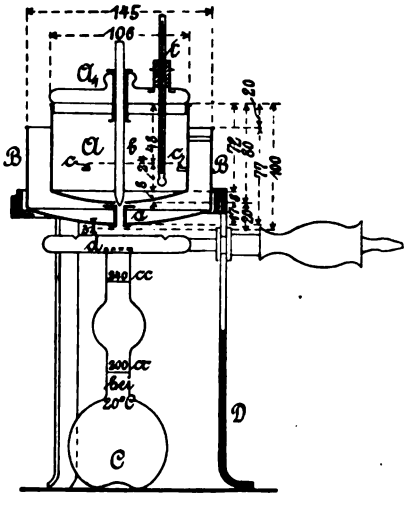


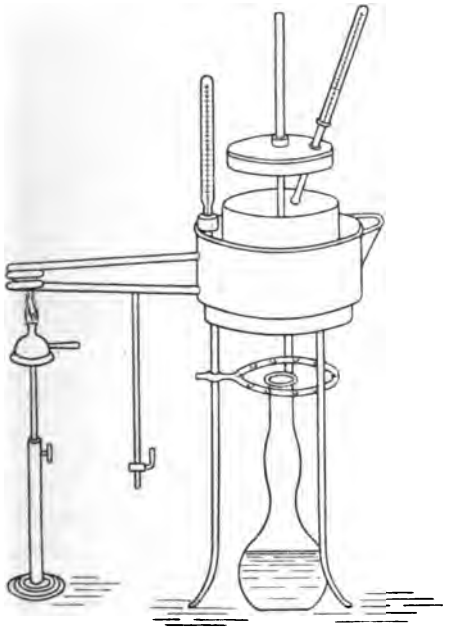
Fig. 29.

druckhöhe und gleicher Temperatur (Ztsch. d. V. d. Ing. 1885, 882). Ein Mangel des Apparates, dem aber nur durch ziemliche Komplikationen abzuhelfen ist, besteht in der Veränderung der Druckhöhe beim Ausfließen des Öles. Diesem Mangel ist z. B. beim Viskosimeter von Nobel-

[1]) Das Viskosimeter von G. Lunge (s. Bd. II, S. 792) besteht aus einem aräometerartigen Instrument, bei welchem die Schnelligkeit des Einsinkens des Instruments ein Maß für die Zähflüssigkeit gibt. Dieses Instrument wird bei Prüfungen von Leim, Teer, Zuckerlösungen u. s. w. benutzt, während bei Schmierölprüfungen das ältere Englersche Viskosimeter bisher aus Gründen der Einheitlichkeit beibehalten wurde.

Lamansky begegnet, indessen erfordert dieser Apparat eine viel umständlichere Bedienung als der Englersche, und er kann nur bei mäßig starker Erhitzung benutzt werden. Die genaue Bestimmung der inneren Reibung muß auf besonders für diese Zwecke konstruierten komplizierten Apparaten, z. B. demjenigen von J. Traube (Ztschr. d. Vereins deutsch. Ing. 1887, Mitteil. 1888, Ergänz. III, 20) oder von Petroff (Großmann, Die Schmiermittel, Kreidels Verl. 1894) erfolgen.

Fig. 29a.



a) Vorschriften zur Benutzung des einfachen Englerschen Apparates. 1. Beschreibung des Apparates. Das Ausflußgefäß *A* (Fig. 28) dient zur Aufnahme des Probeöls und wird bei Ausführung eines Versuchs bis zu den Markenspitzen *c* mit Öl gefüllt, während das aus Platin bestehende Ausflußröhrchen *a* mit dem hölzernen, durch den Deckel A_1 geführten Stift *b* verschlossen wird. Durch das mit Leitungswasser oder hochsiedendem Mineralöl zu füllende Erwärmungsbad *B* wird die Temperatur des Probeöls reguliert. Der zur Erwärmung dienende Kranzbrenner ist verschiebbar. Mittels des Meßkolbens *C*, welcher bei 200 und 240 ccm Marken besitzt, wird das ausfließende Öl bezw. Wasser aufgefangen.

Die Zähflüssigkeit (gewöhnlich „Flüssigkeitsgrad“ genannt) wird durch den Quotient aus Ausflußzeit von 200 ccm Öl bei der Versuchstemperatur und derjenigen von 200 ccm Wasser bei 20° ausgedrückt.

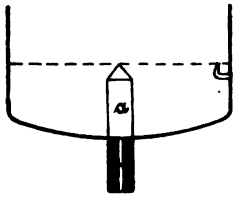
Eine von Ragosin vorgeschlagene Form des Engler-Apparats, bei welcher die Gefahr einer Überhitzung des Platinröhrchens durch den Kranzbrenner ganz vermieden ist, zeigt Fig. 29a. Die Erhitzung des Wasserbades erfolgt hier seitlich.

2. Abmessungen des Apparates[1]):	Erlaubte Fehlergrenze
Rohrweite oben 2,90, unten 2,80 mm	± 0,01 mm
Rohrlänge 20 mm	± 0,1 „
Höhe d. Markenspitzen über der oberen Ausflußöffnung 32 mm. Zur Kontrolle dieser Abmessung mißt man gemäß Fig. 30 die Differenz zwischen dem Volumen des Wassers bei Einfüllung bis zu den Markenspitzen und demjenigen, welches bei Einfüllung bis zur, 52 mm über dem unteren Röhrchenende befindlichen Spitze des metallenen Normalstiftes *a* ermittelt wurde. Aus dieser Volumdifferenz ergibt sich der Höhenfehler.	± 0,3 „
Weite des Gefäßes 105 mm	± 1 mm
Höhe des zylindrischen Teils des Gefäßes 24 mm	± 1 „
Inhalt bis zu den Markenspitzen 240 ccm . . . . . Die Meßkolben müssen bei 200 und 240 ccm je eine Marke haben (siehe jedoch S. 99).	± 4 ccm

Das Viskosimetergefäß muß innen stark vergoldet sein, das Ausflußröhrchen muß aus Platin bestehen und glatte Innenwand zeigen. (Wo in der Regel säurefreie Mineralöle geprüft werden, dürften Messinggefäße und Messingröhrchen genügen. — Der Ref.).

3. Eichung mit Wasser. Bei Einlieferung des Apparats wird in nachfolgend beschriebener Weise die Berechnungseinheit, d. h. die Ausflußzeit von Wasser, ermittelt; von Zeit zu Zeit (etwa alle 6 Monate), insbesondere bei etwaigen Störungen, wird dieser Wert kontrolliert.

Fig. 30.



Gefäß und Ausflußröhrchen sind zunächst sorgfältig mit Alkohol und Äther zu reinigen. Nach Einfügung eines absolut reinen, vorher nicht mit Öl benetzten Verschlußstiftes wird filtriertes destilliertes Wasser von annähernd 20° in den Apparat genau bis zur Höhe der Markenspitzen mittels Meßkolbens eingefüllt und durch Regelung der Bad-

[1]) Mechaniker Behm in Karlsruhe liefert sämtliche Meßinstrumente zur Kontrolle des Apparats.

wärme auf genau 20° erhalten (Badflüssigkeit: Leitungswasser). Hierauf läßt man ohne Messung der Zeit das ganze Wasser ausfließen, gibt es sofort wieder in das Gefäß zurück, läßt nach wiederholter Lüftung des Stiftes etwa 5—10 ccm Wasser ausfließen, gibt diese wieder in den Apparat zurück, füllt nach Herausnahme des Thermometers durch kurzes schwaches Lüften des Stiftes das Ausflußröhrchen so weit mit Wasser, daß unten ein Tropfen hängt, und bestimmt alsdann mittels eines genauen, $^1/_5$ Sek. anzeigenden Chronoskops bei völlig ruhiger Wasseroberfläche die Ausflußzeit von 200 ccm Wasser. Der Versuch ist mehrfach zu wiederholen, indem man in gleicher Weise zunächst wenig Wasser ausfließen und das Röhrchen sich mit Wasser füllen läßt. Wenn drei höchstens 0,4 Sek. von einander abweichende Ergebnisse vorliegen und die Werte nicht fortschreitend abnehmen, gilt die erste Versuchsreihe als beendet. Dieselben Versuchsreihen werden nach jedesmaliger vorhergehender Reinigung des Apparats so lange wiederholt, bis die Ausflußzeiten konstant bleiben. Dies ist meistens, wenn die erste Reinigung sorgfältig war, schon bei der ersten Wiederholungsreihe der Fall.

Aus den letzten, bis auf höchstens 0,4—0,5 Sek. von einander abweichenden drei Werten der letzten Versuchsreihe wird der mittlere Eichwert für die Ausflußzeit des Wassers gebildet.

Bei richtig gebauten Apparaten muß die Ausflußzeit zwischen 50 und 52 Sek. liegen.

4. Bestimmung der Ausflußzeit der Öle. Nach sorgfältiger Reinigung des Apparats und Einfügung des Verschlußstiftes wird das Öl genau bis zu den Markenspitzen eingefüllt. Bei höheren Wärmegraden ist in Rücksicht auf die Ausdehnung der Öle die genaue Niveaueinstellung erst vorzunehmen, nachdem das Probeöl annähernd die Versuchstemperatur erreicht hat. Helle Öle, welche mechanische Verunreinigungen enthalten, und alle dunklen Öle sind vor der Einfüllung in den Apparat durch ein Sieb von 0,3 mm Maschenweite zu gießen.

Vor Einfüllung des Öles ist das Bad so anzuheizen, daß das Öl möglichst schnell auf die gewünschte Versuchstemperatur kommt. Durch Rühren des Versuchsöls und des Wassers im Bade mit Thermometern wird die Ausgleichung der Temperatur gefördert. Auch durch Lüften des Deckels kann man die Temperatur des Öls mäßigen. Im übrigen ist die Regulierung der Temperatur Sache der Übung. Bewährt hat sich z. B. nach Kissling auch die Aufstellung eines besonderen, als Thermostat ausgebildeten größeren Wasserbehälters, von dem aus das auf bestimmte Temperatur gehaltene Wasser in konstantem Strom zum Viskosimeter fließt.

Nachdem die Temperatur des Öles bei zuletzt geschlossenem Gefäß konstant geworden ist, setzt man den Meßkolben zentriert unter die

Ausflußöffnung und lüftet nunmehr den Verschlußstift unter gleichzeitigem Ingangsetzen des Uhrwerks. Während des Ausfließens sorgt man durch Erwärmen mit dem Kranzbrenner oder durch Zugießen von kaltem Wasser zum Wasserbad für konstante Temperatur im Öl.

0,05 bis 0,15 Grad ständige Differenz der Badtemperatur gegenüber der Öltemperatur sind bei 20°, 0,2° bei 30°, 0,4° bei 40°, 0,6° bei 50° Versuchstemperatur zulässig. Ganz kurze Zeit kann die Badtemperatur auch um größere Beträge nach oben und unten schwanken. Die Differenz kann bis auf etwa 4—5° bei 150° gesteigert werden, wobei natürlich außen ein Ölbad benutzt werden muß.

Sobald das ausfließende Öl die Marke 200 ccm am Meßkolben erreicht hat, wird die Zeit an der Uhr abgelesen, bezw. das Laufwerk gestoppt. Nach völligem Auslaufen des Öls stellt man unter schätzungsweiser Berücksichtigung der im Apparat hängen gebliebenen Ölmenge an dem im Kolben befindlichen Ölvolumen den etwaigen Auffüllungsfehler gegenüber der normalen Auffüllungsmenge fest. Bei Versuchen, welche bei höheren Temperaturen ausgeführt wurden, ist die Volumenzusammenziehung des ausgelaufenen Öls zu berücksichtigen. Für je 10° Erwärmung dehnen sich 240 ccm Öl um 1,7 ccm aus. Man bringt alsdann eine Korrektur an, welche auf je 5 Min. Ausflußzeit für 1 ccm Auffüllungsfehler ± 1 Sek. beträgt.

Bei Apparaten mit sauber gearbeiteten Einfüllspitzen ist es bei einiger Übung zu erreichen, daß die eingefüllte Ölmenge nur mit einem Maximalfehler von ± 2 ccm gegenüber der vorgeschriebenen Auffüllung behaftet ist. Unter dieser Bedingung kann von der Anbringung der Zeitkorrektur für die Auffüllung abgesehen werden.

Sind nur Bestimmungen bei 1 oder 2 Wärmegraden auszuführen, so werden für jeden Grad je zwei Bestimmungen ausgeführt, aus welchen das Mittel gebildet wird. Sonst werden zwischen 20 und 50° wenigstens fünf, zwischen 20 und 150° wenigstens sechs Bestimmungen bei geeigneten Punkten ausgeführt, deren Ergebnisse zu einer Kurve vereinigt werden; aus letzterer können die Ausflußzeiten für die gewünschten Wärmegrade entnommen werden. Die Übereinstimmung der nach vorstehenden Bestimmungen ausgeführten Versuche ist eine gute. Bei den unterhalb 50° ausgeführten Versuchen betragen die Abweichungen der Einzelversuche vom Mittel für leichtflüssige und schwerflüssige Öle ± 0,5 Proz., bei + 50° betragen diese Abweichungen für leichtflüssige Öle bis zu ± 0,5 Proz., für schwere Maschinenöle bis zu 1,6 Proz., für Zylinderöle bis zu 3,5 Proz. Auf verschiedenen Engler-Apparaten gibt das gleiche Öl bei + 50° Abweichungen in der Zähflüssigkeit von höchstens 2,5 Proz.

b) Änderungen der Zähflüssigkeit von Ölen. Einzelne dunkle Öle, welche feine feste Paraffin- oder Pechteilchen suspendiert ent-

halten, zeigen bei Zimmerwärme (20°) infolge von starken Temperaturschwankungen vor dem Versuch bis zu 15 Proz. des fe betragende Schwankungen. Durch vorangehendes Erhitzen finden Erniedrigungen der Zähigkeit bei 20° und durch starkes Abkühlen Erhöhungen der letzteren statt. Bei hellen und dunklen Destillatölen, welche in dünner Schicht keine festen Paraffin- oder Asphaltteilchen enthielten, treten die fraglichen Schwankungen nicht auf. Sie dürften meistens in der durch Erhitzen erfolgten Schmelzung und bei kurzem Abkühlen auf Zimmerwärme nicht wieder völlig wiederkehrenden Abscheidung der festen Teilchen oder in zu langsamer Schmelzung der durch starkes Abkühlen in vermehrter Menge ausgeschiedenen Paraffin- und Pechteile ihre Ursache haben. Bei künstlich mit Paraffin im Überschuß versetzten hellen Ölen wurde letztere Annahme durch Versuche bestätigt.

Die geschilderten Schwankungen sind bei Erzielung vergleichbarer Zähigkeitswerte gebührend zu berücksichtigen, indem man bei denjenigen Ölen, welche in dünner Schicht feine feste Teilchen erkennen lassen, von vornherein die Möglichkeit einer Veränderung der bei 20° bestimmten Zähigkeit um ± 7 bis 8 Proz. zugibt oder neben der in üblicher Weise ausgeführten Bestimmung noch je eine mit dem 10 Min. auf 100° erhitzten und dem vorher auf — 15° abgekühlten Öl vornimmt. Der erstere einfachere Weg wird im allgemeinen, da nur eine beschränkte Zahl von Ölen die fraglichen Änderungen zeigt, vorgezogen; in besonderen Fällen, z. B. wenn die gefundenen Werte nahe einer vorgeschriebenen Grenze liegen, wird man den zweiten Weg wählen.

*c) **Abkürzung der Versuche und sonstige Abweichungen von der gewöhnlichen Versuchsausführung bei den Zähigkeitsbestimmungen.*** Für zahlreiche und fortlaufend auszuführende Bestimmungen hat sich das Bedürfnis ergeben, die gewöhnliche Versuchsanordnung und Einrichtung des Englerschen Apparats zwecks Zeitersparnis und Ausführung von Versuchen bei sehr hohen Wärmegraden zu ändern. Bei allen Änderungen sind die allgemein vereinbarten Hauptgrundlagen des Apparats, d. h. die oben angegebenen Abmessungen für die einzelnen Apparate, beibehalten worden, so daß die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den auf dem gewöhnlichen Apparat bestimmten gewahrt bleibt.

1. Vierfacher Apparat. Zur gleichzeitigen Prüfung von vier Ölen dient das vierfache Viskosimeter (Anordnung von A. Martens), bei welchem vier Englersche Ausflußgefäße in einem großen Wasserbade *W* vereinigt sind (Fig. 31). Die Temperatur des Bades läßt sich hier durch das von der Turbine *RS* getriebene Schaufelrührwerk *T*, Zufließenlassen von kaltem Wasser aus *E* oder Erwärmung des Bades durch eine kleine Gasflamme bequem und schneller als beim einfachen Zähig-

keitsmesser regeln. Eine erhebliche Zeitersparnis bietet selbstverständlich die gleichzeitige Prüfung mehrerer Öle nebeneinander. Die Zeitablesung kann an einer einzigen Uhr erfolgen, indem man die Öle nacheinander, z. B. in Zeitabständen von 10 zu 10 Sek., ausfließen läßt und den Beginn des Fließens jedesmal notiert. Man benutzt auch hier am zweckmäßigsten eine Uhr mit arretierbarem Sekunden- und Minutenlaufwerk.

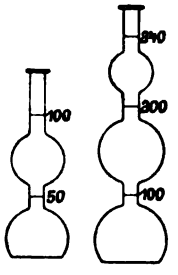
Fig. 31.

Bei 100° lassen sich unter schneller Erzielung der vorgeschriebenen Temperatur die Versuche ausführen, wenn man auf eine Tülle des Wasserbades ein etwas spitz auslaufendes Dephlegmatorrohr aufsetzt, die übrigen Tüllen des Bades durch Kork verschließt und das im Bade nur mäßig hoch aufgefüllte Wasser im Sieden erhält.

Für die zentrierte Aufstellung der Kolben unter den Ausflußöffnungen ist die Tragplatte am Fuß des Apparates mit kreisförmigen Ausschnitten zu versehen.

2. Abkürzung der Versuche durch Bestimmung der Ausflußzeit kleinerer Flüssigkeitsvolumina bei normaler Auffüllung. Einem Hauptübelstand der gewöhnlichen Versuchsausführung beim Engler-Apparat, der zeitraubenden, in einzelnen Fällen stundenlang währenden Dauer des Ausfließens von 200 ccm Öl, kann man dadurch begegnen, daß man die Ausflußzeit kleinerer Flüssigkeitsvolumina bestimmt und aus diesen die vorgeschriebene Ausflußzeit von 200 ccm berechnet. Es stehen nämlich die Ausflußzeiten kleiner Volumina, z. B. 50 oder 100 ccm der Öle zu der Ausflußzeit von 200 ccm in einer für alle Öle gleichen proportionalen Beziehung, vorausgesetzt, daß die Öle nicht zu dünnflüssig sind. Man hat die Ausflußzeiten von 50 ccm Öl mit 5, diejenigen von 100 ccm mit 2,35 zu multiplizieren, um die Ausflußzeiten von 200 ccm zu erhalten. Diese gesetzmäßige Beziehung gilt für alle Öle, von welchen 200 ccm wenigstens 3 Min. bei der Versuchstemperatur fließen. Als Meßgefäße werden die hier abgebildeten Kolben (Fig. 32) benutzt.

Fig. 32.



In der Regel werden die abgekürzten Versuche nur zur Kontrolle der unter gewöhnlichen Umständen ausgeführten Versuche benutzt, indem unter Anwendung des größeren Meßkolbens (Fig. 32) zunächst die Ausflußzeit von 100 ccm und hinterher diejenige von 200 ccm notiert wird. So wird jeder Versuch gewissermaßen in sich kontrolliert.

3. Abkürzung der Versuche durch Bestimmung der Ausflußzeit bei kleiner Anfangsauffüllung, z. B. 45 ccm. Nicht immer stehen bei kleiner Anfangsauffüllung zur Viskositätsbestimmung so große Mengen Öl zur Verfügung, wie sie zu den üblichen und nach vorstehender Beschreibung abgekürzten Versuchen nötig sind. Dies ist z. B. der Fall, wenn aus Gemischen das Mineralöl (s. S. 137) zur näheren Prüfung auf seine Eigenschaften extrahiert wird. Größere Mengen als 40—50 g Mineralöl zu extrahieren, ist mit Umständlichkeiten verknüpft, zumal wenn nur wenige Prozente des Mineralöls in dem Gemisch vorhanden sind. Auch in solchen Fällen kann man sich der abgekürzten Viskositätsbestimmung bedienen, indem man eine kleinere, vor dem Versuch auf 20° erwärmte Ölmenge, z. B. 45 ccm, in den Englerschen Apparat einfüllt und die Ausflußzeit von 20 ccm Öl unter Verwendung geeigneter Meßzylinder bestimmt. Um für diesen Fall die Ausflußzeit von 200 ccm Öl zu berechnen, ist die Fließzeit von 20 ccm mit 7,24 zu multiplizieren. Das Bad des Apparates bringt man zweckmäßig vor Einfüllung des Probeöles gleichfalls auf die erforderliche Versuchstemperatur. Statt der Ausflußzeit von 20 ccm und des Auffüllungsvolumens von 45 ccm kann man natürlich auch andere Volumina für die Auffüllung und Be-

stimmung der Ausflußzeit wählen, nachdem man durch Vergleichsversuche an verschiedenen Ölen die Umrechnungskoeffizienten für die Ermittelung der Normalausflußzeit von 200 ccm festgestellt hat.

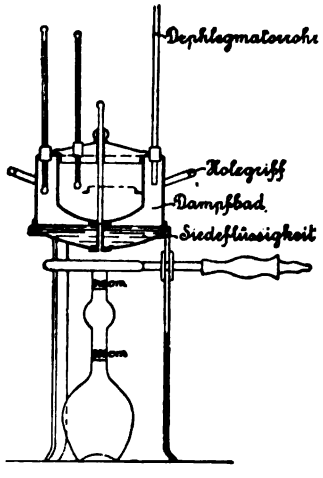
Nach Gans (Chem. Revue 1899, S. 221) betragen die Umrechnungskoeffizienten:

bei Anfangsauffüllung	45	50	60	120	ccm
und Ausflußmenge	25	40	50	100	„
für die Ausflußzeit von 200 ccm	5,55	3,62	2,79	1,65	

Was die bei den Versuchen zu wählenden Temperaturen anbetrifft, so genügt im allgemeinen bei Ölen, welche nicht unter Dampfzutritt benutzt werden, also Spindel-, Maschinen-, Wagenölen u. s. w., die Bestimmung bei 20 und 50°, bei eingehenden Prüfungen außerdem bei 30 und 40°.

4. Versuche bei sehr hohen Wärmegraden. Der Umstand, daß Dampfzylinderöle, z. B. in Heißdampfzylindern, oft Temperaturen bis zu 200° und darüber ausgesetzt sind, bringt es mit sich, daß bisweilen Zähigkeitsbestimmungen bei 180, 200° u. s. w. verlangt werden. (In Wirklichkeit ist die Bestimmung der Zähigkeit von Zylinderölen bei + 50 und + 100° auch bei Heißdampfzylinderölen im allgemeinen ausreichend.) Da der gewöhnliche weichgelötete Englersche Apparat starke Erhitzungen nicht zuläßt und ein Ölbad für diese starke Erwärmung wegen der Belästigung des Beobachters durch Dämpfe und wegen der Schwierigkeit, die Temperatur konstant zu halten, unzuträglich ist, so ist für Versuche bei 180°, 200° u. s. w. ein hartgelöteter Apparat mit Dampfbad für Anilin (180°), Nitrobenzol (200°) oder Naphthalinfüllung zu benutzen (Fig. 33). Die Siedeflüssigkeiten geben genau konstante Temperatur, indessen liegt die Temperatur des Probeöls wegen der nicht zu vermeidenden Wärmeausstrahlungen natürlich etwas tiefer als diejenige des Bades, sie ist auch durch mehr oder weniger starkes Siedenlassen des Bades zu regulieren. Bei den erwähnten hohen Temperaturen sind mit dem Englerschen Apparat meßbare Unterschiede in der Zähigkeit von praktischer Bedeutung bei verschiedenen Zylinderölen kaum vorhanden.

Fig. 33.



V. Verhalten in der Kälte.

Um die Konsistenz der Mineralöle in der Kälte einwandfrei festzustellen, sind folgende Punkte zu beachten.

Werden Mineralöle beim Übergang aus dem tropfbar flüssigen in den salbenartig festen Zustand bewegt, so kann das Gefrieren infolge von Zerstörung der gebildeten netzartigen Paraffin- oder Pechausscheidungen wesentlich verzögert werden. Bei Prüfung der Erstarrungstemperatur der Mineralöle müssen diese also ohne Erschütterung abgekühlt werden.

Die Öle werden auf die Versuchstemperatur wenigstens eine Stunde lang abgekühlt, da die festen Paraffinteilchen sich nicht momentan, sondern langsam abscheiden und das Öl nur langsam die Temperatur der Umgebung annimmt. Durch Erhitzen der Öle vor der Abkühlung können, infolge physikalischer Umlagerungen im Öl gelöster Stoffe, oder durch Schmelzungen von Paraffin- oder Pechteilen im Öl die Gefriergrenzen verschoben werden. Solche Änderungen können auch eintreten, wenn das erhitzte Öl auf Zimmerwärme gebracht und dann wiederholt auf die in Frage kommende Temperatur abgekühlt wird. Diese auch bei Transporten und beim Lagern in Frage kommenden Temperaturschwankungen bewirken, daß einzelne Öle, ohne weitere Behandlung geprüft, zu verschiedenen Zeiten ganz erheblich verschiedene Gefriergrenzen zeigen.

Fig. 34.

Helle Mineralöle sind bisweilen fast völlig klar, während sie bereits gelatinös erstarrt sind.

Bei der Untersuchung ist nun entweder festzustellen, ob und in welchem Maße das Öl bei einer vorgeschriebenen Temperatur (— 5 oder — 15° u. s. w.) flüssig ist, oder es ist zu ermitteln, wann das Öl die ersten Ausscheidungen gibt, und wann es schließlich salbenartig fest wird. Da hierzu ohne ungefähre Kenntnis der Gefriergrenze des Öles mehrere je einstündige Abkühlungen auf verschiedene Kältegrade erforderlich wären, so prüft man zunächst im einfachen Vorversuch (nach Fig. 34) das Probeöl im Reagensglas in einer Mischung von Eis und Viehsalz unter zeitweisem Neigen des Glases nach momentanem Herausnehmen aus der Kältemischung auf Konsistenz und äußere Beschaffenheit.

Um zur genaueren Prüfung bei je einem Temperaturgrad die Öle genügend lange abzukühlen, werden diese in gefrierenden Salzlösungen von verschiedener, dem konstant zu haltenden Gefrierpunkt (s. nachfolgende Übersicht) angepaßter Zusammensetzung abgekühlt. Die Lösungen

werden durch Mischungen von etwa 1 T. Viehsalz und 2 T. feingestoßenem Eis oder Schnee abgekühlt und zum langsamen Gefrieren gebracht.

In 100 T. Wasser

0°	— 3°	— 4°
0 g Salz, also gewöhnliches Eis.	13 T. Kalisalpeter.	13 T. Kalisalpeter 2 T. Kochsalz.
— 5°	— 8,7°	— 10°
13 T. Kalisalpeter und 3,3 T. Kochsalz.	35,8 T. Chlorbaryum.	22,5 T. Chlorkalium.
— 14°	— 15 bis — 15,4°	
20 T. Salmiak.	25 T. Salmiak.	

Die Versuche werden, wie folgt, ausgeführt:

*a) **Einfaches Reagensglas-Verfahren.*** Bei diesem für viele praktische Zwecke ausreichenden Verfahren wird nur beobachtet, ob das Öl bei der Versuchstemperatur tropfbarflüssig oder salbenartig bezw. talgartig erstarrt ist. (Versuchsvorrichtung Fig. 35/36 von Hofmeister[1]).

Fig. 35.

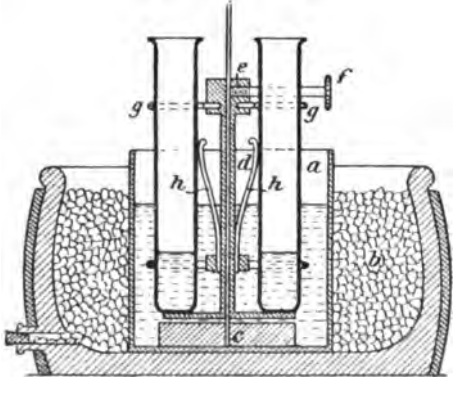
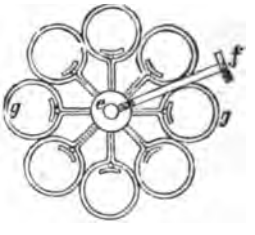


Fig. 36.



Die gefrierende Salzlösung befindet sich im emaillierten, 12 cm breiten Topf *a*, die zur Abkühlung dienende Mischung von Eis und Salz im irdenen, mit Filz *c* umwickelten Topf *b*. Die bis zu einer 3 cm hohen Marke mit Öl gefüllten Reagensgläser werden in das Gestell *defg* (obere Ansicht, Fig. 36) gebracht. Nach einstündiger Abkühlung der Proben beobachtet man die Konsistenz der Öle wie bei der Vorprobe.

[1]) Mitteilungen 1889, S. 24.

Je nachdem ein in das erstarrte Öl hineingebrachter Stab nach $^1/_4$-stündigem Verweilen im Öl beim Anheben so fest haftet, daß das Glas mit gehoben wird oder nicht, gilt das Öl als dick- oder dünnsalbenartig[1]). Überkältung der gefrierenden Salzlösungen, welche sich wie gefrierendes Wasser verhalten, vermeidet man durch Abstoßen der gefrorenen Teile von den Wandungen des Topfes und zeitweises Herausnehmen des Topfes aus der Kältemischung. In letzterem Falle verhält sich die Salzlösung wie langsam auftauendes Eis. Die Temperatur der Salzlösung wird an einem genauen Thermometer, auf $^1/_{10}$ Grade geschätzt, abgelesen. Die Viehsalzmischung wird nach Bedarf von Zeit zu Zeit erneuert; dies ist in der Regel nur bei Gefrierlösungen von -15^0 nötig.

Temperaturen von -20^0 bis -21^0 erhält man bequem konstant durch Einbringen der Mischung von Eis und Viehsalz in ein Gefäß, welches in ein zweites, ebenfalls mit jener Mischung gefülltes Gefäß gestellt wird. Bei einiger Übung genügt die schätzungsweise Entnahme der Eis- und Salzmengen zur Erzeugung von -21^0 Temperaturerniedrigung.

Zur Erzeugung noch tieferer Temperaturen gibt man in das innere, aus nicht emailliertem Blech bestehende und in das äußere Gefäß Alkohol und kühlt durch feste Kohlensäure, welche man mittels Spatel in die beiden Gefäße schaufelt, die zu prüfenden Öle ab; man kann so genügend lange Temperaturen von -25^0, -30^0 u. s. w. konstant erhalten.

b) Zur zahlenmäßigen Vergleichung des Fließvermögens in der Kälte, wie sie z. B. für die Bewertung der dunklen Eisenbahnöle erforderlich ist, bedient man sich des in Fig. 37—42 abgebildeten Apparates. Fig. 37 zeigt die von den preußischen Bahnverwaltungen für die Prüfung der Mineralöle nach den Lieferungsbedingungen vorgesehene Anordnung.

1. Vorbereitung des Öles zum Versuch. Das in der Probeflasche gut durchgeschüttelte Öl wird zur Entfernung mechanischer Verunreinigungen durch ein $^1/_3$ mm-Maschensieb bei Zimmerwärme gegossen. Zur Berücksichtigung der Einflüsse von Erhitzung auf den Kältepunkt werden zwei unerhitzte und zwei 10 Min. auf 50^0 im Wasserbade erhitzte Proben geprüft. Bei strengen Anforderungen ist außerdem noch eine, wie beschrieben, erhitzte und dann, nach einstündiger Abkühlung bei der Prüfungstemperatur oder bei -25^0, auf Zimmerwärme gebrachte, Probe zu prüfen, falls die ersten, nicht erhitzten Proben den vorgeschriebenen Kältepunkt gezeigt haben. Das Erhitzen der Probe erfolgt zweckmäßig auch bei dem einfacheren Verfahren der Kälteprüfung

[1]) Über die Erwärmung der Proben vor den Versuchen siehe nachstehend unter b) 1.

(S. 102) direkt im Proberöhrchen, d. h. bei dem vorliegenden Apparat in 6 mm weiten U-Röhren (Fig. 40).

Fig. 37.

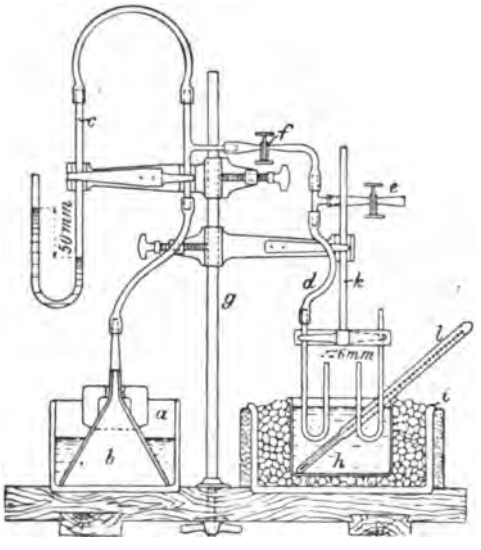


Fig. 38.

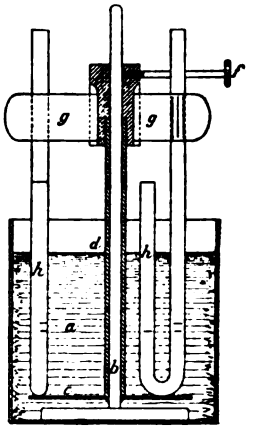


Fig. 40.

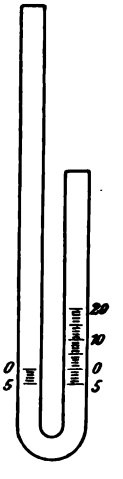
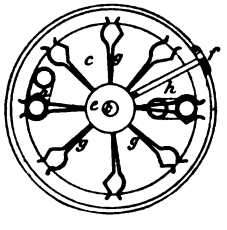


Fig. 41.

2. Die Einbringung der Öle in die U-Röhren geschieht durch den langen Schenkel mittels kleiner Pipetten (Fig. 41), welche mit Gummiball zum Aufsaugen des Öles versehen sind, bis zur 3 cm hoch an jedem Schenkel angebrachten 0-Marke; bei dem kürzeren Schenkel schließt sich an diese nach oben hin eine Millimeterteilung an. Die Röhren dürfen an der Biegungsstelle nicht verengt sein, und die Weite der Röhren darf gegen die vorgeschriebenen 6 mm höchstens um $\pm$ 0,3 mm abweichen.

Fig. 39.



3. Die Abkühlung der Proben in den Gefrierlösungen währt eine Stunde. Die Oberfläche des Öls befindet sich hierbei wenigstens 1 cm unter der Oberfläche der Salzlösung. Gegen Ende der Abkühlung wird der Druck im Druckerzeuger hergestellt.

4. Die Einrichtung des Druckerzeugers (Fig. 42). Der oben durch die Schlauchklemme *k* und das Wassermanometer *n* zunächst abge-

schlossene Trichter *a* wird, beschwert durch das Gewicht *c*, auf das Wasser im Gefäß *b* gesetzt. Hierdurch entsteht in dem Trichter und dem anschließenden Luftraum in den Verbindungsschläuchen und Röhren ein der Niveaudifferenz des Wassers im Trichter und außerhalb des letzteren entsprechender Druck, welcher im Manometer gemessen wird. Die Einstellung des Druckes auf genau 50 mm Wassersäule geschieht durch Zugießen von Wasser in *b* oder Lüften des Quetschhahnes *k*, wobei Quetschhahn *l* geöffnet ist.

Fig. 42.

5. Die Prüfung der abgekühlten Proben geschieht, wie folgt: Die langen Schenkel der U-Röhren werden, während sich letztere noch im Kältebad befinden, mit dem Druckerzeuger durch die Schläuche und den Zehnwegehahn *e* verbunden; vorher wird der Quetschhahn *l* von dem Schlauch des Zweiwegestücks abgezogen, damit das Zusammenpressen der Luft während des Aufsetzens der Schläuche vermieden wird. Nach vollständiger Herstellung der Verbindungen der U-Röhren mit dem Druckerzeuger werden die nicht benutzten Verbindungsschläuche am Zehnwegehahn durch Glasstäbe, das kurze Schlauchende des Zweiwegstücks durch den Quetschhahn *l* verschlossen. Hierauf läßt man den Druck 1 Min. lang auf die Öle einwirken, indem man unter Beobachtung einer Sekunden-

uhr den Quetschhahn *k* lüftet. Alsdann wird durch schnelles Abziehen des Quetschhahnes *l* der gewöhnliche Luftdruck in der gesamten Luftleitung hergestellt. Die U-Röhrchen werden aus der Kältelösung herausgezogen; der an der Skala am kürzeren Schenkel beobachtete Aufstieg, welcher auch nach dem Abfließen des Öles durch die zurückbleibende Benetzung der Wände zu erkennen ist, gibt das Maß für das Fließvermögen der Öle.

VI. Verdampfbarkeit und Entflammbarkeit.

Die Mineralschmieröle, d. h. die am höchsten siedenden Destillationsprodukte oder Residuen des Rohpetroleums, sollen erst bei starker Erhitzung verdampfbar sein. Es ist bisher üblich gewesen, den verhältnismäßig einfach zu bestimmenden Entflammungspunkt als Vergleichsmaßstab für die Verdampfbarkeit der Öle zu bestimmen; man bedient sich hier je nach dem Zweck der Prüfung offener oder geschlossener Prober. Die Qualitäten von Maschinenölen, insbesondere aber diejenigen von Dampfzylinderölen werden daher erfahrungsgemäß — ceteris paribus — nach der Höhe der Flammpunkte beurteilt.

Der Flammpunkt kann aber immer nur einen sicheren Schluß auf den Grad der Verdampfbarkeit eines Schmieröls gestatten, wenn er oberhalb der festgesetzten Minimalgrenze liegt. In Zweifelsfällen muß man entweder einen Destillationsversuch im Englerschen Kolben zur Ermittlung der Gegenwart von Petroleum oder benzinartigen Ölen oder bei Abwesenheit dieser Öle einen direkten Verdampfungsversuch im offenen Gefäß unter Bestimmung der Verdampfungsmenge zur Beurteilung der Qualität anstellen[1]). Die Destillation im Englerschen Kolben würde für die von leichten Ölen freien Schmieröle wegen der Zersetzung der letzteren zwecklos sein. Praktisch werden die direkten Bestimmungen der Verdampfbarkeit fast nur für Dampfzylinder-, Heißdampfmaschinen- oder Dampfturbinenöle herangezogen (s. a. Transformatorenöle S. 50). Bei Beurteilung der Verdampfbarkeit und natürlich auch der Feuergefährlichkeit der Mineralöle nach ihrem Flammpunkt muß man, was leider nicht immer geschieht, die oft sehr großen, weiter unten er-

[1]) Die Festsetzung einer Minimalgrenze für den Flammpunkt ist für Eisenbahnöle, Maschinenöle, Zylinderöle u. s. w. erwünscht, um das Schmieröl in einfacher Weise als frei von leichtflüchtigen Ölen und nicht feuergefährlich zu kennzeichnen, ferner zum Identitäts-Nachweis, und weil der Flammpunkt bis zu einem gewissen Grade mit wesentlichen Eigenschaften der Öle zusammenhängt. Die Höhe dieser Grenzen ist für die verschiedenen Sorten von Ölen nach Maßgabe der besonderen Betriebsbedürfnisse festzusetzen (Deutsche Verbands-Beschlüsse).

örterten Unterschiede berücksichtigen, welche ein und dasselbe Öl bei der Prüfung im offenen und geschlossenen Prober ergibt.

Außer dem Flammpunkt wird zur Charakterisierung der Verdampfbarkeit oder Feuergefährlichkeit auch der Brennpunkt, d. i. diejenige Temperatur, bei welcher auf Annäherung einer Zündflamme die Oberfläche ruhig fortbrennt, herangezogen. Dieser Punkt gilt sogar gegenüber der Flammpunktsprüfung einigen Autoren als schärferer Maßstab für die Verdampfbarkeit der Schmieröle.

a) Verdampfbarkeit. Handelt es sich um genaue Ermittelung der bei bestimmten Temperaturen verdampfenden Ölmengen, wie sie natürlich bei der Flammpunkts- oder Brennpunktsbestimmung nicht ermittelt werden können, so kann man sich der in Fig. 43 und 44 dargestellten Vorrichtungen von Holde[1]) bedienen. Dieser Apparat dient zur Feststellung der bei mehrstündigem Erhitzen von Transformatorenölen, Heißdampfzylinderölen u. s. w. auf konstante Temperaturen von 100°, 170°, 190° oder 310° entweichenden Dampfmengen.

Der in den Vereinigten Staaten zur Prüfung der Entflammbarkeit von Ölen gebräuchliche New York State Board of Health tester ist gleichzeitig für die Bestimmung der Verdampfungsmengen der Öle unter bestimmten Bedingungen vorgesehen. Zu diesem Zweck wird das äußere Bad des Probers mit Wasser gefüllt, nachdem das tarierte Ölgefäß in gleicher Weise wie zur Flammpunktsbestimmung mit Öl gefüllt und dann wieder gewogen wurde. Darauf soll das Öl in 10—15 Min. in dem zum Kochen erhitzten Wasserbad auf 208—210° F. d. i. etwa 98,5° C. erwärmt, 5 Stunden auf dieser Temperatur erhalten und hierauf schnell auf etwa 10° F. d. i. 5,5 °C. abgekühlt werden. Der Gewichtsverlust eines Maschinenöles soll alsdann nicht mehr als 0,1 Proz. betragen. Zur Prüfung der Verdampfbarkeit von Ölen bei starker Erhitzung scheint der Apparat nicht eingerichtet zu sein.

Bei dem Apparat von Holde wird das in seinen Abmessungen genau festgelegte Ölgefäß des Penskyschen Flammpunktprüfers benutzt. Die Erhitzung geschieht, je nachdem 1 oder 2 Ölproben gleichzeitig geprüft werden sollen, durch die Dämpfe siedender Flüssigkeiten in dem hartgelöteten einfachen Apparat (Fig. 43) oder in dem Doppelapparat (Fig. 44). Im Dampfbad *A* werden durch den Brenner *E*, je nach der gewünschten Versuchstemperatur, wäßrige Kochsalzlösung oder Toluol (Kp = 111), Nitrobenzol (Kp = 209) oder Anthracen (Kp = 351) zum Sieden gebracht. Zur Verflüssigung der Dämpfe dient ein Wasserkühler oder ein 1 cm weites, 1,5 m langes Dephlegmatorrohr *D*. In der einen Tülle sitzt Thermometer *t*.

[1]) Apparat 2 ist von der Firma Paul Altmann, Berlin NW., Luisenstraße 47, geliefert worden.

Durch das Sicherheitsbad *C*, in welches durch eine schmale Öffnung der Brenner eingepaßt ist, ist die Gefahr des Anbrennens der Dämpfe der Siedeflüssigkeit fast ausgeschlossen. Der Brenner wird nach Beiseiteschieben der Klappe *K* angezündet.

In die kleinen Kessel *B* kommt als Wärmeüberträger für die Erhitzung der einzuhängenden Penskyschen Ölgefäße entweder Glyzerin (für Versuche bei 100°) oder hochentflammbares Dampfzylinderöl (fp höher als 300° im Pensky-Apparat) für Versuche bei 200 und 300°.

Fig. 43.

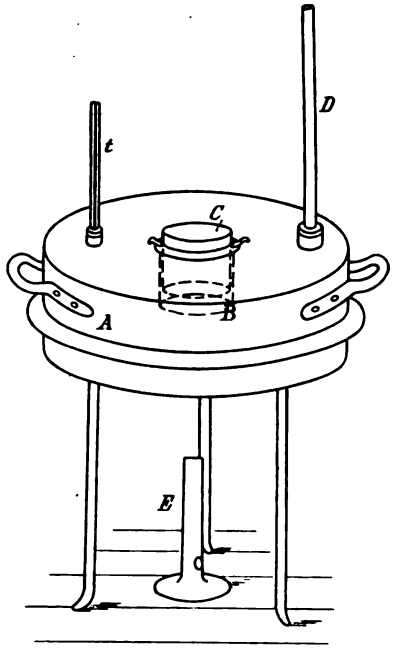
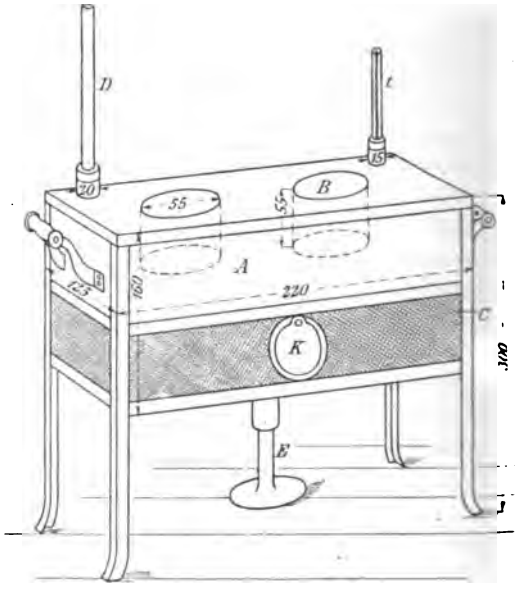


Fig. 44.



Das zu prüfende Öl wird bis zur Auffüllmarke, d. h. in 3,5 cm hoher Schicht in den Penskyschen Tiegel eingefüllt. Der Tiegel wird in das Glyzerin- bezw. Ölbad erst eingesetzt, wenn das Thermometer im Dampfbad schon einige Minuten den Siedepunkt des eingefüllten Körpers zeigt.

Das zu prüfende Öl im Tiegel nimmt, wegen eigner Wärmeabgabe und derjenigen des Zwischenbades nach außen, nicht ganz die Temperatur des Dampfbades an. In siedender Salzlösung (Siedetemperatur etwa 107°) wurde ein in den Tiegel gebrachtes Öl nahezu 100°, in Nitrobenzoldämpfen nur 193—195°, in Anthracendämpfen 305—310° heiß. Um diese Erwärmung in jedem Fall messen zu können, bringt man in je

eine der zu prüfenden Ölproben ein Thermometer und wischt zum Schluß der Versuche die am Thermometer nach dem Herausnehmen anhaftende Ölmenge mit einem Stückchen Fließpapier ab, welches letztere zu Anfang gemeinschaftlich mit dem ölgefüllten Tiegel gewogen werden muß. Der nach dem Versuch in Wasser abgekühlte Tiegel wird mit Ölinhalt und ölhaltigem Fließpapier nach Abtrocknen der Außenwandungen und nach wenigstens $^1/_2$-stündigem Verbleiben im Exsikkator gewogen.

b) Die Flammpunktsbestimmung. 1. Pensky-Martensscher Apparat. (Querschnitt Fig. 45 a, Grundriß des Deckels 45 b.) Der Apparat[1]) gestattet wegen der Art der Erhitzung, der Führung der Zündflamme und der Beobachtung der Entflammung ein sicheres Arbeiten, während bei den offenen Probern diese Vorzüge wegfallen und auch die ungestörte Dampfansammlung über der Oberfläche der Öle leicht gestört wird, wenn man nicht in einem zugfreien Raum arbeitet. Ein gewisser Vorzug des Penskyschen Probers ist ferner die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den auf den Abelschen Probern gewonnenen Resultaten, insoweit es sich um niedriger entflammbare Öle handelt. Eigentümlich ist diesem Prober seine in einzelnen Fällen sehr große Empfindlichkeit. Es drücken nämlich bereits sehr geringe Mengen leichtflüchtiger Dämpfe, welche im offenen Tiegel ungehindert und unbeobachtet entweichen, den fp im Pensky-Apparat oft überaus stark herab.

Zur Ausführung der Versuche wird die Ölprobe im Gefäß *E* bis zur 34 mm hohen Marke *M* aufgefüllt und durch den Dreibrenner erhitzt. Das Gefäß *E* ruht, durch eine Luftschicht getrennt, in dem Eisenkörper *H*, welcher durch den Messingmantel *L* vor zu starker Wärmeabgabe geschützt wird[2]). Sobald das durch den Dreibrenner erhitzte Öl etwa 100° erreicht hat, wird beständig der Handrührer *J* bewegt. Von 120° an wird unter fortgesetzter Bewegung des Rührers das durch Gas oder Rüböl gespeiste Zündflämmchen *z* durch Drehung des Griffes *G* zunächst von 2° zu 2° und später, wenn das Zündflämmchen beim Eintauchen größer erscheint, von Grad zu Grad so lange in den Dampfraum des Gefäßes *E* getaucht, bis deutliches Aufflammen der Dämpfe in dem dunklen Dampfraum eintritt. Die hierbei am Thermometer *t* abgelesene Temperatur, bei welcher die Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden und die Fehler des Thermometers zu berücksichtigen sind, ist der fp. Dem Aufflammen folgt zuweilen vollständiges Verlöschen des Zündflämmchens. Beim Wiedereintauchen des Zündflämmchens braucht sich das Aufflammen nicht zu wiederholen, da sich erst durch weiteres

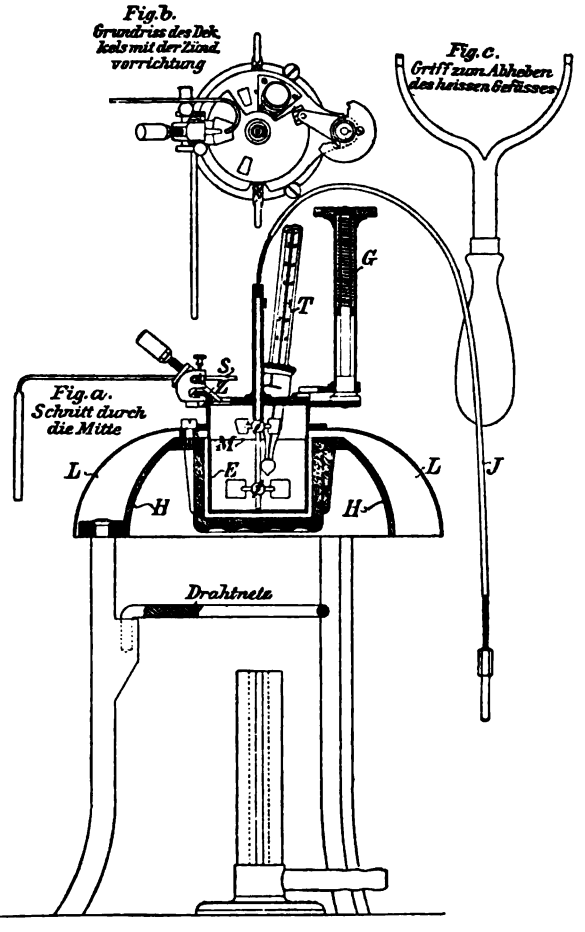
[1]) Verfertiger Sommer & Runge, Berlin SW. 48, Wilhelmstraße 122.

[2]) Als zweckmäßig für die Handhabung des Apparates hat sich die Umkleidung des Messingmantels mit Asbest erwiesen.

Erwärmen neue entflammbare Dampfmengen ansammeln. Zur Beobachtung wählt man zweckmäßig einen Platz mit gedämpfter Beleuchtung.

Die Temperatur darf, sorgfältiges Rühren vorausgesetzt, während der Erhitzung auf 120° noch 6—10°, von 20° unterhalb der Entflammungstemperatur an nur 4—6° in 1 Minute steigen. Unter diesen Bedingungen wird zu lange Versuchsdauer und Überhitzung des Öls vermieden.

Fig. 45.



Sollte der Flammpunkt, was bei Schmierölen selten vorkommt, unter 120° liegen, so muß von 80° an gerührt und von 100° an das Zündflämmchen unter fortgesetzter Bewegung des Rührwerks eingetaucht werden. Dem Verlöschen des Zündflämmchens beim Eintauchen begegnet

das neben der einzutauchenden Zündflamme angebrachte Sicherheitsflämmchen *S*.

Die erhaltenen Flammpunkte dürfen bei Wiederholungsversuchen mit Ölen im allgemeinen nur um höchstens 3° differieren; gewöhnlich liegen die Differenzen zwischen 0° und 2°. In der Regel genügen daher zur Mittelbildung 2 Wiederholungsversuche, nur in Zweifelsfällen ist ein dritter oder vierter Versuch auszuführen.

Wesentlich höher können die Unterschiede in den Wiederholungsversuchen bei Gemischen mit viel fettem Öl oder reinen fetten Ölen ausfallen, weil die Fette beim Erhitzen sich ungleichmäßig zersetzen und verschiedene Mengen brennbarer Gase bei Wiederholungsversuchen entwickeln.

Öl, welches einmal zum Versuch benutzt wurde, ist nicht immer als einwandfrei für Wiederholungsversuche anzusehen, da sich der Flammpunkt durch Abgabe von Dämpfen etwas erhöht haben kann.

Die Thermometer zum Apparat sind so zu prüfen, daß sie während der Prüfung bis zur Hülse, entsprechend ihrer Benutzung in diesem Apparat, in das Temperaturbad eintauchen. Die unter diesen Umständen gemachten Fehlerangaben ersparen alsdann später die jedesmalige Berechnung der Korrektur für den herausragenden Faden. Man benutzt zweckmäßig die gleichen Thermometer für die Prüfung im offenen Tiegel und liest so stets unmittelbar korrigierte Flammpunkte am Thermometer ab.

Wasserhaltige Öle werden nur dann auf dem Penskyschen Apparat geprüft, wenn während der Prüfung die Zündflamme nicht häufig erlischt, anderenfalls sind sie vor den Versuchen durch Chlorcalcium und nachheriges Filtrieren zu entwässern. Das durch den Wasserdampf herbeigeführte Verlöschen der Zündflamme ist mit dem nach dem Aufflammen beim fp öfter stattfindenden Verlöschen nicht zu verwechseln.

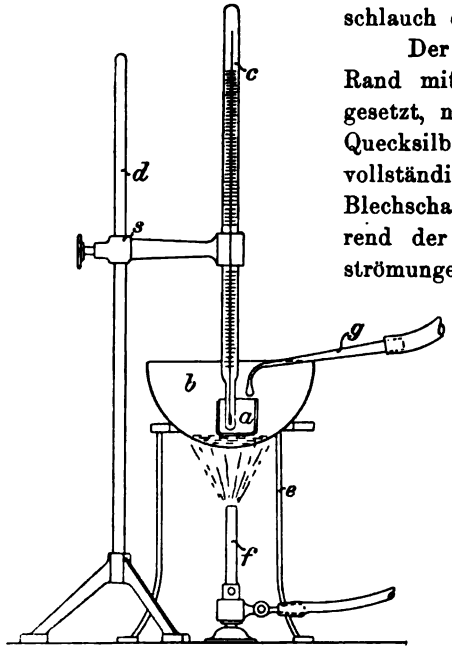
2. Im Abelschen Petroleumprober. Es kommt ausnahmsweise vor, daß Schmieröle mit Petroleum versetzt sind, bezw. so niedrig entflammen, daß der fp nicht mehr auf dem Pensky-Apparat bestimmt werden kann. In diesem Falle wird der dem Penskyschen Apparat ähnliche Abelsche Petroleumprober benutzt. Bei Schmierölprüfungen braucht der Barometerstand nicht berücksichtigt zu werden.

3. Im offenen Tiegel. Diese Bestimmung wurde gewöhnlich früher unter Erhitzen des Tiegels auf flacher Sandbadschale vorgenommen und ist heute noch unter Anwendung einiger Modifikationen bei den preußischen Eisenbahnverwaltungen, hauptsächlich wegen der Einfachheit und Billigkeit der Versuchsvorrichtung, im Gebrauch. Ferner werden Prüfungen von Mineralölen im offenen Tiegel in Mineralölfabriken zur schnellen Betriebskontrolle über den Verlauf der Destillation und auch im Ölhandel wegen der vorstehend erwähnten Vorzüge vielfach ausgeführt.

Die bei den preußischen Bahnen maßgebenden Vorschriften für die Flammpunktsbestimmung seien nach den Lieferungsbedingungen an der Hand der Fig. 46 mitgeteilt.

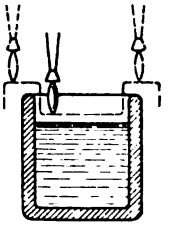
a ist ein zylindrischer, glasierter, 4 cm hoher und 4 cm im Lichten weiter Porzellantiegel zur Aufnahme des Öles; die halbkugelförmige, 18 cm breite Blechschale wird 1,5 cm hoch mit feinem Sand gefüllt; die Skala des Thermometers reicht von 100 bis 200°; *g* stellt ein Zündrohr mit Gummischlauch dar.

Fig. 46.



Der Tiegel wird bis auf 1 cm vom Rand mit Öl gefüllt und auf den Sand gesetzt, nicht in diesen eingehüllt. Die Quecksilberbirne des Thermometers muß vollständig vom Öl umspült werden. Die Blechschale schützt die Öloberfläche während der Prüfung vor nachteiligen Luftströmungen.

Fig. 47.



Von 100° ab wird langsam erhitzt, so daß Überhitzung vermieden wird. Hat das Öl den Wärmegrad, bei welchem geprüft werden soll (120°), erreicht, so führt man die 10 mm lange Zündflamme, indem man das Zündrohr auf dem Rande der Blechschale gleiten läßt, langsam und gleichmäßig in wagerechter Richtung über den Tiegel *a* in der Ebene seines Randes einmal hin und her[1]), so daß die Flamme sich jedesmal 4 Sekunden über dem Tiegel befindet und von den etwa sich entwickelnden Dämpfen bestrichen wird, ohne daß die Flamme das zu prüfende Öl oder den Rand des Tiegels berührt. Bis zur Erwärmung auf 145° wird von 5 zu 5°, von 145° an aufwärts von Grad zu Grad geprüft.

[1]) Die Flamme selbst soll hierbei vertikal gemäß Fig. 47 in den Tiegel eintauchen und von der Öloberfläche 4 mm entfernt bleiben. (Der Ref.)

Die Erwärmung soll so lange fortgesetzt werden, bis bei Annäherung des Flämmchens ein vorübergehendes Aufflammen über der Öloberfläche oder eine durch schwachen Schall wahrnehmbare Verpuffung eintritt.

Der beschriebene Apparat gestattet nur die Prüfung mäßig hoch entflammbarer Öle. Schon gegen 200° ist es schwer, den auf dem Sandbade ruhenden Tiegel so zu erhitzen, daß ein stetiger Temperaturanstieg im Öl stattfindet, über 200° bleibt das Thermometer gewöhnlich stehen, wenn nicht mit Dreibrenner erhitzt wird. Aber auch mit letzterem Brenner gelingt es nicht, wenn der Tiegel nicht in das Sandbad eingehüllt wird, hoch entflammbare Zylinderöle auf ihre Entflammungstemperatur zu erhitzen.

Es ist ferner oft nicht leicht, den Temperaturanstieg so zu regeln, daß er nicht weniger als 2° und nicht mehr als 5° in der Minute beträgt. Ist letztere Bedingung nicht erfüllt, so fallen die erhaltenen Flammpunkte zu hoch oder zu niedrig aus.

Unterschiede zwischen den im Pensky-Martensschen Apparat und im offenen Tiegel bestimmten Flammpunkten.

Da die aus den Mineralölen entwickelten Dämpfe bei der Prüfung im offenen Tiegel durch die Luftströmungen von der Oberfläche des Öles mehr fortgeführt werden, als in dem nur vorübergehend wenig geöffneten Pensky-Martensschen Prober, so fallen die im ersteren gefundenen Flammpunkte durchweg höher aus, als im Penskyschen Apparat. Bei normal zusammengesetzten Mineralschmierölen schwanken die Differenzen je nach der Höhe des fp zwischen 5 und 40°. Bei solchen Ölen aber, welche geringe Mengen leicht flüchtiger und im geschlossenen Gefäß sehr früh entzündlicher, z. B. benzin- bis petroleumartiger Öle enthalten, finden sich weit höhere, unter Umständen mehr als 140° und darüber betragende Differenzen. So wird beispielsweise der fp einzelner im Penskyschen Apparat bei 180°, im Tiegel nahe bei 200° entflammender Mineralöle durch Zusatz von 0,5 Proz. Benzin, welche die Zähigkeit um 8 Proz. verringern, im Pensky-Apparat auf unter 80° herabgedrückt, während im offenen Tiegel gar keine Veränderung des ursprünglichen fp bemerkbar ist. Andere niedriger entflammbare Öle (zwischen 160 und 180° im offenen Tiegel) zeigen auch im offenen Tiegel nach Zusatz von 0,5 Proz. Benzin starke Herabsetzung des fp. Angaben über den Flammpunkt von Schmierölen können also nur dann verglichen werden, wenn der benutzte Apparat genannt ist.

*c) **Die Brennpunktsbestimmung.*** Erfolgt zweckmäßig im Anschluß an die Ermittelung des fp im Tiegel (flache Sandbadschale, Fig. 48). Die Temperatur wird stetig um 2—5° pro Min. bis zum Brennpunkt gesteigert. Die horizontal geführte Zündflamme darf nur 1—2 Sek. bei

der Prüfung dem Öl genähert werden und dieses nicht berühren, da durch Überhitzung des Öles zu niedrige Zahlen erhalten werden.

d) Destillationsprobe und Siedepunktsbestimmung. Kommen bei Mineralschmierölen hauptsächlich zum Nachweis von Petroleumdestillaten, z. B. bei Untersuchungen über die Zolltarifierung von Mineralschmierölen, in Betracht. Für bloßen Petroleumnachweis genügt die Englersche Fraktionierung (S. 10). Beginnt das Produkt unter 150° zu sieden, so ist Leuchtpetroleum zugegen. Die Menge des letzteren läßt sich nur annähernd durch Abdestillieren bis 300° bestimmen.

Fig. 48.

Die zolltechnische Untersuchung und Tarifierung von Schmierölen, Rohölen etc. auf Grund der Destillationsprobe geschieht mittels des S. 12 beschriebenen Apparates und nach den daselbst mitgeteilten Anleitungen.

VII. Optische Prüfungen.

a) Optische Drehung. Wird zur Auffindung, bezw. Bestätigung einer schon anderweitig festgestellten Verfälschung durch Harzöl, zum Nachweis der Identität verschiedener Proben etc. festgestellt. Für diese Prüfung kann z. B. ein Laurentscher Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch, Berlin, benutzt werden. Wegen der Schwierigkeit der Beobachtung der Farbengleichheit der immerhin noch etwas dunkel erscheinenden Mineralöle ist die Benutzung eines Landoltschen Polarisationsapparates mit 3-fach geteiltem Gesichtsfeld für diese Untersuchungen vorzuziehen. (Siehe Kapitel Zucker.)

Mineralöle zeigen Drehungen von 0 bis 1,2°, vereinzelt bis + 3,1.

Harzöle von + 30 bis 44° (nach Demski-Morawski bis 50°).

Von fetten Ölen haben nur Sesamöl und Rizinusöl stärkere Drehung, nämlich ersteres + 3,1 bis 9°, letzteres + 40,7 bis 43°.

Von stark gefärbten Ölen, deren breitere Schichten von dem schwachen Natriumlicht nicht hinreichend durchdrungen werden, kann man den Ablenkungswinkel in der Weise bestimmen, daß man die Öle entweder in geeignetem Verhältnis in einem wasserhellen indifferenten Mineralöl oder in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Petroleumbenzin, Benzol etc., löst und den Ablenkungswinkel der so hergestellten Flüssigkeit bestimmt. Die Berechnung der spezifischen Drehung des ursprünglichen Öles $[\alpha]_D$ ergibt sich nach folgender Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{10^4 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}.$$

In dieser Formel bedeuten α den abgelesenen Ablenkungswinkel, l die Länge der Flüssigkeitsschicht, d das spez. Gew. der Lösung, p den Prozentgehalt an dem zu prüfenden Öl.

b) Brechungskoeffizient. Wird bei der Mineralschmierölprüfung hauptsächlich zur Kennzeichnung von Harzölen in Mineralölen bestimmt. Man bedient sich hierzu des Abbeschen Refraktometers (S. 156), dessen Beschreibung als bekannt vorauszusetzen ist. Die erforderlichen Versuche sind nach der dem Instrument beigegebenen Vorschrift in wenigen Minuten auszuführen.

Hochsiedende Harzöle haben Br 1,530—1,550, Mineralschmieröle 1,490—1,500, Olivenöle 1,469—1,470, Rüböle 1,472—1,474, Klauenfette 1,467—1,470 bei 18° C.

Chemische Prüfungen.

VIII. Säuregehalt und freies Alkali.

In hellen, raffinierten Mineralölen findet sich in der Regel keine freie Säure oder höchstens Spuren (bis 0,03 Proz. als SO_3 berechnet) vor. In dunklen Ölen steigt der Säuregehalt bis zu 0,3 Proz., ausnahmsweise auch wohl bis 0,5 Proz., wenn Abfallöle (s. S. 65) mitverarbeitet sind. In der Regel beträgt aber der Säuregehalt der dunklen Öle auch nicht mehr als 0,15 Proz., als SO_3 berechnet. Da ein etwaiger Säuregehalt bei Mineralschmierölen auf harzartige Körper oder Naphthenkarbonsäuren zurückzuführen ist, deren Molekulargewicht schwankend ist, so wählt man als Einheit Schwefelsäureanhydrid oder Säurezahl. Am meisten eingeführt ist bisher bei Schmierölen die Einheit SO_3. Die neueren Deutschen Verbands-Beschlüsse schlagen als Einheit „Säurezahl" vor.

Von der Raffination herrührende freie Schwefelsäure oder freies Alkali kommen nur ganz ausnahmsweise in Schmierölen vor; sie werden durch Ausschütteln mit heißem Wasser qualitativ oder quantitativ in bekannter Weise nachgewiesen[1]). Die auf einfacher Titration der ätherisch-alkoholischen Lösungen der Öle oder der alkoholischen Auszüge der Säure beruhenden quantitativen Bestimmungen werden, je nachdem die Lösung des Öles den Farbenumschlag des Indikators zu beobachten gestattet oder nicht, nach a) oder b) ausgeführt.

a) Versuchsausführung bei hellfarbigen Ölen. 10 ccm Öl werden mit etwa 150 ccm eines genau neutralisierten Gemisches von 2 Tl. absol. Alkohol und 1 Tl. Äther in einen Erlenmeyerkolben gespült, welcher bereits mit einer kleinen Menge des kurz vorher neutralisierten Alkoholäthers beschickt ist. Nach Zusatz von 1 ccm 1-proz. alkoholischer Phenolphtaleinlösung läßt man aus der Bürette alkoholische Natronlauge, von welcher 1 ccm 0,004 g SO_3 entspricht, so lange hinzufließen, bis die durchgeschüttelte Flüssigkeit eben rot bleibt.

[1]) s. Bd. I, Maßanalyse.

Die Bürette ist derartig graduiert, daß die Prozentgehalte an freier Säure, berechnet als Schwefelsäureanhydrid oder Säurezahl, unmittelbar abzulesen sind. Die Einteilung beruht auf folgender Rechnung.

Beträgt die zur Neutralisation der angewandten 10 ccm Öl erforderliche Menge Natronlauge x ccm bei einem Säuregehalt des Öles von 1,0 Proz. (als SO_3 ber.), so muß $\frac{10 \cdot x \cdot 0{,}004}{0{,}915} = 1$ sein, wenn 0,004 die 1 ccm Natronlauge entsprechende Menge Schwefelsäureanhydrid ist und 0,915 als durchschnittliches spez. Gew. der Öle angenommen wird. Hiernach berechnet sich $x = 22{,}9$ ccm. Diesen Inhalt muß der 1 Proz. Säuregehalt entsprechende Raum der Bürette haben; letzterer ist nun in $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ Proz. SO_3 geteilt, so daß man $^1/_{1000}$ Proz. schätzen kann. Öle, welche weniger als 0,01 Proz. Säure enthalten, werden als säurefrei bezeichnet.

Bei Übertragung der in der Fettanalyse üblichen Einheit „Säurezahl" auf die Teilung der Bürette berechnet sich der Raum für die Säurezahl 14 auf 22,9, also für die Säurezahl 1 auf $\frac{22{,}9}{14} = 1{,}64$ ccm.

b) Versuchsausführung bei dunkelfarbigen Ölen. 20 ccm Öl werden in einem mit Glasstopfen verschlossenen Meßzylinder mit 40 ccm neutralisiertem abs. Alkohol gehörig (bei dicken Ölen unter Erwärmung) durchgeschüttelt. Nach über Nacht erfolgter Trennung der Flüssigkeiten werden 20 ccm Alkohol abgegossen und mit $^1/_{10}$ N.-Lauge unter Benutzung oben beschriebener Bürette titriert. Beträgt der gefundene Säuregehalt über 0,03 Proz., so muß noch mehrfach nach Abgießen des in dem Zylinder verbliebenen Alkoholrestes mit 40 ccm Alkohol geschüttelt und von neuem titriert werden. Die Summe der bei sämtlichen Titrierungen gefundenen Säuregehalte entspricht der vorhandenen Säuremenge.

Man kann auch, wo ± 0,01 Proz. Fehlergrenze erlaubt ist, statt mehrere Ausschüttelungen vorzunehmen, die nachfolgenden für bestimmte Werte des Säuregehaltes der 1. Ausschüttelung empirisch ermittelten Korrekturen für die 2. und 3. Ausschüttelung in Rechnung bringen.

1. Ausschüttelung Proz. SO_3	0,015—0,025	bis 0,033	bis 0,069	bis 0,089	bis 0,099	bis 0,115	bis 0,145
zu addieren für 2. und 3. Ausschüttelung	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035

Auch für den vorliegenden Fall ist die Rechnung die gleiche wie oben, da die verbrauchten Kubikzentimeter Natronlauge wiederum nur zur Titrierung von 10 ccm Öl, nämlich der Hälfte des im ganzen angewandten Öles, benutzt wurden.

Bei direkten Titrationen dunkler alkoholisch-ätherischer Pechextrakte hat sich auch der von De Negri und G. Fabris zuerst für die Fettanalyse vorgeschlagene Indikator Alkaliblau 6b von Meister, Lucius u. Brüning bewährt. Man wird daher versuchen, diesen in saurer Lösung blauen, in alkalischer Lösung roten Indikator auch zur direkten Titration der freien Säure in dunklen Mineralölen zu benutzen. In diesem Fall kann also das einfachere, unter a) beschriebene Titrationsverfahren angewendet werden.

c) Zur qualitativen Prüfung auf freie Mineralsäure — es kommt höchstens Schwefelsäure in Betracht — werden etwa 100 ccm Öl heiß mit der gleichen bis doppelten Menge destillierten Wassers im Kolben stark durchgeschüttelt, bis genügend feine Verteilung des Öles im Wasser stattgefunden hat. Dann überläßt man die Flüssigkeiten der Ruhe, pipettiert nach Trennung der Flüssigkeiten 20—30 ccm Wasser ab, filtriert es durch ein gewöhnliches Filter und prüft es nach vollständiger Klärung mit einigen Tropfen Methylorange (Lösung von 0,3 g Methylorange in 1 Liter Wasser). Bei Gegenwart von Mineralsäure tritt Rotfärbung ein. Freies Alkali würde in entsprechender Weise durch Phenolphtalein nachzuweisen sein. (Einen anderen aliquoten Teil des wäßrigen Auszuges, 50—100 ccm, kann man zur Bestimmung der in Wasser löslichen festen Stoffe, wie Leim, Seife, Salz etc., benutzen, siehe S. 134.)

Mineralöle, denen zum Zwecke der Verdickung Alkaliseife zugesetzt ist, geben beim Schütteln mit Wasser milchige bleibende Emulsionen; diese zeigen infolge der Zersetzung der Seife in saures Salz und freies Alkali mit Phenolphtalein alkalische Reaktion und kommen daher zur Prüfung auf freie Mineralsäure nicht in Betracht.

d) Säurebestimmung bei künstlich gefärbten Ölen. 1. In Mineralölen. Helle Mineralöle, z. B. Eismaschinenöle, werden bisweilen durch künstliche Farbstoffe rot gefärbt. In solchen Ölen verdeckt die künstliche Färbung den Farbenumschlag des Phenolphtaleins beim Titrieren, und es ist der Gehalt an organischer Säure in üblicher Weise durch Titration der Alkoholätherlösung des Öles bezw. des alkoholischen Auszuges meistens nicht ohne weiteres bestimmbar. Es sind dann vielmehr andere, z. B. die nachfolgend beschriebenen Modifikationen zu benutzen, von denen α—γ nur bei Abwesenheit von Seife im Öl anwendbar sind.

α) Ist der Farbstoff in verdünnter Salzsäure löslich, so schüttelt man eine Petrolätherlösung des Öles erschöpfend mit verdünnter Salzsäure aus, entfernt die Mineralsäure durch Auswaschen mit Wasser und titriert die farbstofffreie Öllösung wie üblich.

Liegen in Säuren schwer lösliche Farbstoffe vor, so verfährt man folgendermaßen:

β) Das Öl wird mit Zinn und Salzsäure, nötigenfalls unter Erwärmen, behandelt, wobei der Farbstoff zur Leukobase bezw. farblosen Spaltungsprodukten reduziert wird. Das nun nicht mehr gefärbte Öl wird mit Petroläther aufgenommen und nach Wegwaschung der Mineralsäure in üblicher Weise titriert.

γ) Eine Petrolätherlösung des Öles wird mit gemessenen Mengen $^1/_{10}$ N. alkoholischer Natronlauge (Alkohol 50-proz.) stark durchgeschüttelt. Dann wird ohne vorheriges Abtrennen der Laugenschicht, bei Gegenwart von Phenolphtalein, mit Salzsäure bis zur Farblosigkeit der Laugenschicht titriert. Aus dem Verbrauch an Salzsäure kann die zum Binden der Säure im Öl erforderliche Laugenmenge berechnet werden.

In beiden Fällen empfiehlt es sich, falls man geringen Säuregehalt vermutet, etwa 50—100 ccm Öl anzuwenden, um die durch Einwirkung von Kohlensäure und Luftsauerstoff bedingten Fehler möglichst zu verringern.

δ) Liegen in Alkohol nicht leicht lösliche Farbstoffe vor, so kommt man bisweilen durch ein- bezw. mehrmaliges Ausschütteln des Öles in der Wärme mit 80-proz. Alkohol, in dem die Säuren sich lösen, und Titrieren des nicht oder sehr schwach gefärbten alkoholischen Auszuges zum Ziele.

Bei seifenhaltigen gefärbten Ölen ist, wenn die Verfahren 1—3 verwendet werden, die Seife erst abzuscheiden, was in manchen Fällen durch Behandeln mit Benzin oder wasserfreiem Aceton gelingen wird; andernfalls ist nach einem der Verfahren γ und δ zu prüfen.

Mineralsäure ist in allen bezeichneten Fällen durch Versetzen des wäßrigen Auszugs mit Methylorange in üblicher Weise nachzuweisen bezw. zu titrieren, da sich die in Frage kommenden Farbstoffe in Wasser nicht lösen.

2. In Mischungen mit Fetten und fetten Ölen. Prüfung erfolgt wie bei Mineralölen. Verfahren β ist jedoch nicht anwendbar, da durch Einwirkung konz. Salzsäure freie Fettsäure durch Zersetzung von Neutralfett gebildet werden kann.

Feste Fette können bisweilen von dem Farbstoff durch eines der bekannten Fettlösungsmittel befreit werden.

In einem dunkelblauschwarzen Lederfett, das aus verschiedenen Wachsen, Terpentinöl und einem Nigrosinfarbstoff bestand, wurde z. B. die freie Säure folgendermaßen ermittelt:

5 g Fett wurden mit Benzin ausgekocht, die Lösung wurde kalt filtriert (in der Hitze war der Farbstoff merklich löslich); der Rückstand wurde noch mehrfach in gleicher Weise behandelt. Die Hauptfarbstoffmenge blieb so ungelöst; aus der noch sehr schwach gefärbten Lösung wurde der Farbstoff völlig durch mehrfaches Ausschütteln mit verd. Salzsäure ausgezogen; dann wurde die Salzsäure ausgewaschen und die Benzinlösung titriert.

IX. Gehalt an Harz.

a) Qualitativer Nachweis. Ein Gehalt an Kolophonium verrät sich in Mineralölen durch den entsprechend erhöhten Säuregehalt. Eine Säurezahl von 14, entsprechend 1 Proz. SO_3, entspricht etwa 9 Proz. Kolophonium, welches hauptsächlich Abietinsäure (amerikanisches Harz) oder die dieser isomere Pimarsäure (französisches Harz) enthält und, je nach dem Gehalt an Nebenbestandteilen, die Säurezahl 146—170, die Jodzahl 100—125, die Verseifungszahl 167—194 besitzt.

Zur Abscheidung des Harzes muß man das Öl wiederholt mit verdünnter Natronlauge, unter Zusatz von Petroläther, stark schütteln, aus der alkalischen Schicht das Harz durch Mineralsäure ausfällen und durch seine äußere Erscheinung, spez. Gew. und die Morawskische Farbenreaktion kennzeichnen. Die geringen, sich auch in zusatzfreien Mineralölen findenden Mengen harziger Substanz (bei hellen Ölen neutral, bei dunklen Ölen sauer reagierend) geben nicht die Morawski-Reaktion.

Auch durch Extraktion mit 70-proz. Alkohol kann man, allerdings nur unvollständig, das Harz ausziehen. Sollte etwa abgeschiedenes Harz bei einem gleichzeitig gefundenen erheblichen Säuregehalt (bei hellen Ölen Säurezahl über 0,3, bei dunklen Ölen über 4) die Morawskische Reaktion, d. i. Violettfärbung nach Auflösen in 1 ccm Essigsäureanhydrid auf Zusatz von 1 Tropfen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,530, geben, so ist ein Zusatz von Kolophonium nachgewiesen.

b) Quantitative Bestimmung. Geschieht bei Abwesenheit von fettem Öl und Fettsäuren durch Ausziehen mit Lauge und Wägung der aus dem alkalischen Auszug mit Säure abgeschiedenen Harzsäure. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kolophonium, Fettsäuren und fettem Öl in Mineralölen muß das Kolophonium nebst den Fettsäuren des fetten Öles aus der mit alkoholischem Kali hergestellten Seifenlösung des Gemisches abgeschieden und durch Veresterung nach Twitchell und Überführung in die Silbersalze nach Gladding von den Fettsäuren des verseifbaren Fettes getrennt werden.

Die Menge der abzuwägenden Probe wird derart bemessen, daß das Gewicht der später abzuscheidenden Harzsäuren und Fettsäuren etwa 5 g beträgt. Die Probe wird unter Zusatz von thiophenfreiem Benzol verseift. Aus der Seifenlösung werden die unverseifbaren Stoffe durch Petroläther nach Spitz und Hönig ausgezogen. Die verbleibende alkalische Lösung von Harz- und Fettseifen wird eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedenen Fettsäuren werden durch Äther ausgezogen; die saure Lösung neutralisiert man, dampft auf etwa 25 ccm ein, säuert mit verdünnter

Salzsäure an und äthert erschöpfend aus. Aus den gesamten ätherischen Auszügen wird das Lösungsmittel abdestilliert.

1. Veresterung. Die zurückgebliebenen Fettsäuren löst man in 50 ccm absol. Alkohol und verestert sie durch 1—2-stünd. Einleiten eines mäßig starken Stromes von trockenem Salzsäuregas bei einer + 10° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Sättigung (Kühlung durch Eiswasser!). Die Harzsäuren bleiben hierbei unverestert. Nach beendeter Veresterung läßt man das Kölbchen noch ½ St. bei Zimmerwärme stehen, spült den Inhalt mit der fünffachen Menge Wasser in einen großen Erlenmeyerkolben und kocht etwa ¼ Stunde am Rückflußkühler.

2. Entfernung der Salzsäure. Die erkaltete Flüssigkeit schüttelt man im Scheidetrichter erst mit 100 ccm, dann noch einige Male mit je 50 ccm Äthyläther[1]) aus, bis keine färbenden Bestandteile mehr ausgezogen werden, dampft die wäßrige Flüssigkeit nach vorherigem Neutralisieren mit Alkali auf etwa 50 ccm ein, säuert an und schüttelt mehrfach mit je 25 ccm Äther bis zum Farbloswerden der Ätherschicht aus, um die leichter löslichen Bestandteile des Kolophoniums noch zu gewinnen.

3. Auslaugen der Harzsäuren. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit etwa 50 ccm Kalilauge (10 g Kali, 10 g Alkohol, 100 ccm Wasser) ausgeschüttelt. Die zwischen Äther und Kalilauge auftretende braune, in Wasser lösliche Zwischenschicht läßt man mit der Kalilauge ab. Sie enthält einen erheblichen Teil der Harzseifen, die in der Lauge schwer löslich sind. Alsdann wird die Ätherschicht zunächst mit Wasser gut gewaschen[2]), weil in diesem die Harzseifen gut löslich sind, hierauf noch zweimal mit je 10 ccm Kalilauge und schließlich wieder mit Wasser ausgeschüttelt, bis letzteres farblos bleibt. Die vereinigten wäßrig-alkalischen Auszüge werden mit 50 ccm Äther behufs Entfernung mechanisch anhaftender Esteranteile geschüttelt. Die abgehobene Ätherschicht schüttelt man nochmals mit 5 ccm Kalilauge durch und vereinigt letztere mit der Hauptmenge der alkalischen Auszüge.

4. Zersetzung der Harzseifen. Die vereinigten alkalischen Auszüge säuert man an und schüttelt bis zur Erschöpfung mit je 50 ccm Äther aus. Die saure Lösung wird neutralisiert, möglichst weit ein-

---

[1]) Im Äther sich abscheidende dunkle Oxysäuren löst man nach dem Ablassen des Äthers in wenig Alkohol und fügt die entstandene Lösung der Ätherlösung zu.

[2]) Diese Waschung muß in einigen Fällen, z. B. bei Gegenwart von Transäuren und viel Kolophonium, ziemlich häufig wiederholt werden, bis das Wasser farblos ist.

gedampft, angesäuert und wieder mit Äther ausgezogen. Die gesamten Ätherauszüge werden vereinigt, mit 20 ccm Wasser gewaschen und dann vom Lösungsmittel durch Abdestillieren befreit. Die so erhaltenen, noch durch einige oder mehr Proz. nicht veresterte Fettsäuren verunreinigten Harzsäuren werden nach Abdampfen der Ätherreste in tarierter Glasschale auf dem Wasserbad, nötigenfalls unter Zugabe von wenig absol. Alkohol zur Entfernung von Wasser, gewogen[1]) (Gewicht a).

5. Entfernung der noch unveresterten Fettsäuren durch Behandeln nach Gladding. Zur weiteren Verarbeitung werden etwa 0,4—0,6 g der so erhaltenen Säuren (Gewicht b) in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen, 100 ccm fassenden Meßzylinder in 20 ccm 95-proz. Alkohol gelöst. Hat man weniger Säuren erhalten, so werden die nachfolgend angegebenen Mengenverhältnisse der Alkoholäthermischung dementsprechend geändert. Bei größeren Mengen der Säuren löst man das gesamte erhaltene Produkt in soviel 95-proz. Alkohol, daß 20 ccm der Lösung, die dann zur weiteren Untersuchung mittels Pipette entnommen werden, etwa 0,5 g Säure enthalten.

Die, wie eben beschrieben, hergestellte Lösung wird in einem 100 ccm fassenden Meßzylinder mit einem Tropfen Phenolphtaleinlösung (bei sehr dunklen Lösungen nimmt man zwei bis drei Tropfen Alkaliblau 6b) und soviel Tropfen einer konz. wäßrigen Natronlauge (1 Tl. NaOH, 2 Tl. H_2O) unter lebhaftem Bewegen der Flüssigkeit versetzt, daß die Flüssigkeit eben alkalisch reagiert. Den lose verschlossenen Zylinder erwärmt man kurze Zeit im Wasserbade. Hierauf läßt man abkühlen, bringt mit Äther auf 100 ccm, schüttelt durch, fügt 1 g gepulvertes und getrocknetes Silbernitrat hinzu und schüttelt 15—20 Minuten behufs Überführung der Säuren in die Silbersalze. Hat sich der aus fettsaurem Silberoxyd bestehende Niederschlag gut abgesetzt (nötigenfalls über Nacht stehen lassen!), so zieht man mit einer Pipette etwa 70 ccm der Flüssigkeit in einen zweiten 100 ccm-Zylinder ab, wenn nötig unter Zuhilfenahme eines Faltenfilters. Diesen Teil schüttelt man mit 20 ccm verdünnter Salzsäure (1 Tl. konz. Salzsäure, 2 Tl. Wasser) gut durch, hebt die Ätherschicht ab und schüttelt die wäßrige Flüssigkeit noch zweimal mit je 20 ccm Äther aus.

Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit etwa 20 ccm Wasser zur Entfernung der Salzsäure durchgeschüttelt, vom Wasser getrennt, in ein Kölbchen filtriert und von der Hauptmenge des Äthers durch Destillation befreit. Der Rückstand, etwa 10 ccm, wird in ein gewogenes Schälchen gespült und eingedampft, endlich durch kurzes Erhitzen auf

[1]) Das Überkriechen der ätherischen Harzlösung läßt sich am besten durch Einstellen der gewogenen Glasschale in eine zweite zylindrische Schale vermeiden.

110—115°, bis er eben klarflüssig geworden, von Feuchtigkeit und anhaftendem Lösungsmittel befreit.

Das Gewicht c des Rückstandes rechnet man auf die gesamte zum Gladdingschen Prozeß verwendete Säuremenge b um, d. h. es sind bei Verwendung von 70 ccm Alkoholätherlösung für vorstehende Versuche in 100 ccm

$$d = \frac{c\,100}{70}\ g \text{ Harzsäuren}$$

vorhanden gewesen. Der so gefundene Wert d ergibt den Gehalt an Harzsäuren in den nach Twitchell erhaltenen Säuremengen, sowie in der ursprünglich angewandten Probemenge entweder unmittelbar oder durch einfache Umrechnung.

Aus d ergibt sich die Prozentmenge e an Harzsäuren in der ursprünglich angewandten Substanz, wie folgt:

$$e = \frac{d\,100}{a}.$$

Von der erhaltenen Menge Harzsäure e, die immer noch geringe Menge Fettsäure enthält, ist als mittlere Korrektur 0,4 Proz. in Abzug zu bringen.

Unverseifbare Anteile des Kolophoniums.

Der unverseifbare Anteil des Kolophoniums wird, wenn die wie vorstehend ermittelte Harzmenge unter 20 Proz. beträgt, durch die Korrektur + 8 Proz., auf die gefundenen Harzmengen bezogen, berücksichtigt.

Sind also nach Vorstehendem e — 0,4 Proz. Harzsäuren gefunden, so berechnet sich der mittlere Harzgehalt f nach folgender Gleichung:

$$f = \frac{100\,(e - 0{,}4)}{92}.$$

Bei Gegenwart von über 20 Proz. Harz empfiehlt es sich, die unverseifbaren Stoffe direkt zu bestimmen; hierzu wird die nach S. 120 erhaltene ätherische Lösung der Ester nach völliger Beseitigung der Harzsäuren mit 25 ccm normaler alkoholischer Kalilauge verseift. Die Seifenlösung wird mit 150 ccm Wasser versetzt und mit je 150 ccm Äther zweimal ausgezogen. Die Hauptmenge des Äthers wird abdestilliert, der Rest bei Zimmerwärme (bei höherer Temperatur gehen flüchtige Stoffe fort) abgedunstet. Der hinterbleibende ölige Rückstand enthält nur noch geringe Mengen saurer Seife. Diese wird durch Behandeln mit wenig alkoholischem Kali, langsames Verdampfen des Alkohols und Aufnehmen mit Petroläther entfernt. Das Gewicht des so gereinigten

unverseifbaren Rückstandes wird auf 100 Tl. der angewandten Substanzmenge berechnet und zu der gefundenen Menge der Harzsäuren e — 0,4 hinzugezählt.

X. Verharzungsvermögen in dünner Schicht.

Helle Mineralschmieröle verharzen in dünner Schicht weder bei Zimmerwärme noch bei Lagerschalenwärme (25—50°) noch bei 100°.

Dunkle Öle, welche erhebliche Mengen Residuen enthalten, zeigen nach sehr langem Stehen bei Zimmerwärme sehr geringe Verharzung; bei höheren Wärmegraden (50—100°) findet merkliche Verdickung, bei sehr pechreichen Ölen sogar völlige Verharzung statt, indem die flüssigen Kohlenwasserstoffe sich zum größeren Teil verflüchtigen, zum geringeren Teil oxydieren und die vorhandenen Pech- und Asphaltstoffe im Rückstand angereichert werden.

Zur Ausführung der Verharzungsprobe, welche allerdings im allgemeinen bei Mineralölen entbehrt werden kann, breitet man 1 Tropfen Öl auf einer Glasplatte (5×10 cm) aus, erhitzt während der zur Verfügung stehenden Zeit Maschinenöle bis etwa 50°, Dampfzylinderöle bis etwa 100° und beobachtet von Zeit zu Zeit, etwa täglich einmal, nach dem Erkalten die Konsistenz der Ölschicht.

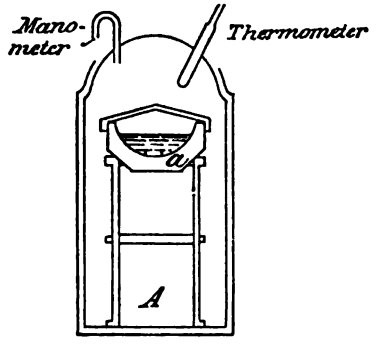
XI. Angriffsvermögen auf Lagermetalle.

a) Maschinen- und Wagenöle. Das Angriffsvermögen der Mineralöle auf Lagermetalle ist, sofern nicht säurehaltiges fettes Öl zugegen ist, bei den in Frage kommenden Temperaturen gleich Null oder verschwindend gering. Kommt nichtsdestoweniger eine nähere Prüfung dieser Eigenschaft in Frage, z. B. bei vergleichenden Prüfungen mit säurehaltigen Ölen, so werden gewogene, blank geschmirgelte Platten der in Frage kommenden Metalle, 30×30 oder 50×50 mm, möglichst lange mit dem zu prüfenden Öl in Glas- oder Porzellanschalen, vor Staub geschützt, bei 50° im Luftbade erhitzt. Von Zeit zu Zeit werden die äußere Veränderung der Platten und die Gewichtsveränderung nach vorangegangener Reinigung mit Fließpapier und Äther ermittelt.

b) Dampfzylinderöle. Auch bei Gegenwart von gespanntem Dampf greifen die Schmieröle die in Frage kommenden Metalle nur merklich an, wenn in ihnen erhebliche Mengen fettes Öl zugegen sind, welche durch den gespannten Dampf allmählich ganz in freie Fettsäuren und Glyzerin zersetzt werden. Die Prüfung des Angriffsvermögens braucht daher nur bei fetthaltigen Dampfzylinderölen, und zwar wie folgt, ausgeführt zu werden.

25—30 g Öl werden in einer auf einem kupfernen Dreifuß ruhenden und lose mit einem Kupferblech bedeckten Achatschale *a* (Fig. 49) mit einer quadratischen, 30 mm breiten, blank geschmirgelten Gußeisenplatte, welche vorher gewogen wurde, in einem Autoklaven *A* je sechs Stunden lang der Einwirkung des hochgespannten Dampfes ausgesetzt. Der Autoklav (Fig. 50), bis zur halben Höhe mit Wasser gefüllt, wird nach gehörigem Verschluß anfänglich durch einen Dreibrenner, später mit Einbrenner erhitzt. Das Manometer *c* mit selbsttätiger Regulierung des Druckes hält die Dampfspannung auf der durch die Anfangseinstellung des Zeigers gegebenen Höhe (z. B. 10 Atm.). Die in die Gaszuführung eingeschaltete Weckeruhr *A* mit selbsttätiger Hahnschließung unterbricht zu einer bestimmten Zeit, z. B. nach sechsstd. Einwirkung des Dampfes, durch Abschließung von Gashahn *a* die weitere Erhitzung (s. Fig. 50). Nach Abkühlung des Autoklaven wird die Platte mit Fließpapier und Äther gereinigt und gewogen. Die Gewichtsabnahme gibt das Maß für die Zerstörung der Platte. In dem zurückgebliebenen Öl kann nach Bedarf die Menge der entstandenen freien Fettsäuren, insoweit dieselbe nicht an das Metall gebunden wurde, bestimmt werden. Die Zeitdauer der Versuche erstreckt sich auf 4 bis 6 oder, wenn bis dahin kein merklicher Angriff des Metalls stattgefunden hat, auf 10-stündige Erhitzung.

Fig. 49.

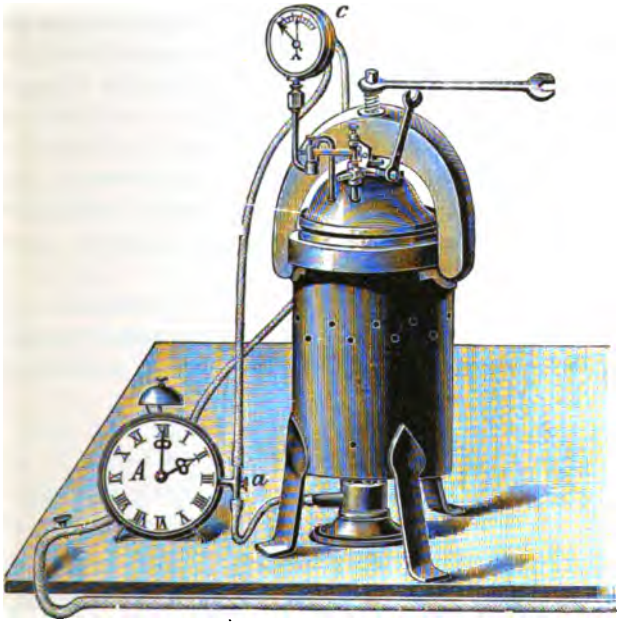


XII. Gehalt an Wasser.

a) Qualitative Prüfung. Die Gegenwart von Wasser verrät sich in hellfarbigen Ölen in der Regel durch mehr oder weniger starke Trübung, wenn die Probe vorher durchgeschüttelt worden war. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade verschwindet die Trübung und kehrt nach dem Erkalten nicht wieder. Zur näheren Prüfung werden etwa 3—4 ccm des Öles im Reagensglas, dessen Wände vollständig mit dem Öl benetzt sind, mittels eines kleinen Bades von Paraffinum liquidum unter Umrühren mit dem Thermometer bis 160° (bei Dampfzylinderölen bis 180°) erhitzt. Wasserhaltige Öle zeigen hierbei in der Regel Emulsionsbildung an den benetzten Wandungen des Reagensglases, Schäumen und Stoßen. Nur bei Gegenwart von Spuren Wasser bleibt die eine oder die andere Erscheinung aus.

b) Quantitative Bestimmung. In einer 6—10 cm weiten Glasschale werden 10—12 g des durchgeschüttelten Öles (von wasserreichen Ölen 3—5 g, gehörig gemischt mit 10—15 g des durch Schütteln mit Chlorcalcium und Filtration entwässerten Öles) so lange auf stark kochendem Wasserbade erhitzt, bis beim Rühren mit Glasstab der Schaum an der Oberfläche verschwunden ist. Die vorher emporsteigenden Wasserdampfbläschen werden mit dem Stabende an den Wandungen der Schale zerdrückt. Gleichzeitig mit dem ursprünglichen Öl wird eine in etwa

Fig. 50.



gleicher Menge abgewogene, entwässerte Probe des Öles bis zum Verschwinden des Schaumes in der ersten Probe erhitzt. Aus der nach dem Erkalten der Schalen festgestellten Gewichtsabnahme des ursprünglichen Öles, abzüglich der Gewichtsabnahme der gleichen Menge des entwässerten Öles, ergibt sich der Prozentgehalt an Wasser im ursprünglichen Öl. Bei den schwer verdampfbaren Mineraldampfzylinderölen kann von der Vornahme des blinden Versuchs Abstand genommen werden.

XIII. Gehalt an Asche

wird durch vorsichtiges Abbrennen und Einäschern von 10—20 g Öl bestimmt.

XIV. Gehalt an Seife.

Manchen Mineralölen wird zum Zwecke der Verdickung Alkaliseife oder Erdalkaliseife in geringen Prozentsätzen beigegeben.

a) Qualitativer Nachweis. Ein Gehalt an Alkaliseife macht sich beim Schütteln des Öles mit Wasser durch Bildung weißer, schleimiger Emulsionen bemerkbar. Von den durch anderweitige Ursachen veranlaßten weißen Trübungen, welche z. B. beim Schütteln schleimhaltiger Öle mit Wasser in letzterem entstehen können, unterscheiden sich jene feinen Emulsionen dadurch, daß sie infolge von Dissoziation der Seife alkoholische Phenolphtaleinlösung schwach röten und beim Behandeln mit Mineralsäure infolge Zersetzung der Seifen sofort zerstört werden. In der salzsauren Lösung kann man obendrein die Gegenwart von Kalium bezw. Natrium nachweisen. Ist Ammoniakseife zugegen gewesen, so verrät sich diese im ursprünglichen Öl durch ihre spontan eintretende Zersetzlichkeit in Ammoniak und Fettsäure und den damit verbundenen Geruch nach Ammoniak (s. a. S. 147). Kalk-, Tonerdeseife etc. lassen sich durch qualitative Prüfung des salzsauren Auszuges des Öls auf Kalk und Tonerde nachweisen.

b) Quantitativer Nachweis. Dieser Nachweis kann durch Bestimmung des Gehalts an Basenbestandteil im salzsauren Auszug einer gewogenen Menge des Öles, noch schneller aber in nachfolgender Weise geschehen:

Das Prinzip des Verfahrens beruht darauf, daß beim Schütteln einer gewogenen Ölmenge mit einem kleinen Überschuß an Mineralsäure die im Öl vorhandene Seife in eine äquivalente Menge Fettsäure zersetzt wird und nach Auswaschen der Mineralsäure mit Wasser der ursprüngliche Säuregehalt des Öles sich um einen der zersetzten Seifenmenge entsprechenden Betrag erhöht. Ermittelt man alsdann in der salzsauren Lösung qualitativ die Art der Seifenbasis und das Molekulargewicht der Säuren, welche aus der mit Lauge titrierten Lösung der freien und ursprünglich gebundenen Fettsäuren abgeschieden wurden, so sind die Grundlagen für die Berechnung des Gehalts an Seife aus der Zunahme an Fettsäure nach S. 144 gegeben.

Zur Ausführung vorstehender Methode werden 10 ccm Öl mit 40 bis 60 ccm Äther in einen Scheidetrichter gespült. Die ätherische Lösung wird im Scheidetrichter mit so viel verdünnter Salzsäure stark geschüttelt, daß die nach dem Schütteln niederfallende wäßrige Schicht sauer reagiert. Hierauf läßt man die salzsaure untere Schicht ab und wäscht wiederholt mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion in der unteren Flüssigkeitsschicht. Zur Vermeiduug etwaiger Emulsionen vergrößert man entweder den Ätherzusatz oder setzt eine

konzentrierte Chlornatriumlösung zu der Flüssigkeit im Scheidetrichter. Auch durch langsames Zufließenlassen von wenig Alkohol unter Vermeidung von Schütteln kann die klare Trennung der Flüssigkeiten beschleunigt werden. Endlich kann man auch dem Auftreten von Emulsionen durch Benutzung von heißem Petroleumbenzin statt Äther und Waschen der Benzinlösung mit heißem Wasser begegnen. Nach völligem Auswaschen der ätherischen Lösung wird bei hellen Ölen in der ätherischen Schicht unter Zusatz von etwas Alkohol in üblicher Weise (s. S. 115) der Säuregehalt direkt bestimmt. Bei dunklen Ölen wird die ätherische Fettlösung in einen Erlenmeyerkolben gespült und in diesem durch Destillation von Äther befreit. Der Rückstand wird mit 20 ccm heißen Alkohols in einen Zylinder gebracht und nach erfolgter Trennung der öligen und alkoholischen Schicht in letzterer der Gehalt an freier Säure bestimmt[1]). In beiden Fällen, d. h. sowohl bei hellen als bei dunklen Ölen kann man bei Benutzung der in % SO_3 geteilten Bürette und vorstehender Versuchsausführung direkt den Gesamt-Prozentgehalt an freier Fettsäure, bestehend aus der im ursprünglichen Öl enthaltenen Fettsäure und der durch Zersetzung von vorhandener Seife abgeschiedenen Fettsäure, ablesen. Der aus der Differenz ermittelte Säuregehalt wird in der oben erläuterten Weise der Berechnung des Gehalts an Seife zu Grunde gelegt, nachdem man sich vorher durch qualitative Prüfung des salzsaureu Auszugs des Öles über die Natur der Seifenbasis orientiert hat.

XV. Gehalt an fettem Öl.

a) Qualitativ. Zum qualitativen Nachweis von fetten Ölen in flüssigen bezw. leicht schmelzbaren Schmierölen dient die Beobachtung der Seifenbildung beim Erhitzen der Öle mit Natrium bezw. Natriumhydrat. Es empfiehlt sich, je eine Probe Öl von 3—4 ccm im Reagensglas mit Natrium bezw. Natriumhydroxyd eine Viertelstunde im Paraffinbad (helle Öle auf etwa 230°, dunkle Öle und Zylinderöle auf etwa 250°) zu erhitzen.

Enthält ein helles, flüssiges Mineralöl wenigstens $^1/_2$ Proz., ein dunkles, flüssiges Mineralöl wenigstens 2 Proz. fettes Öl, so wird man immer bei je einer der beiden mit Natrium resp. Natriumhydrat erhitzten Proben nach dem Erkalten Gelatinieren oder Auftreten von Seifenschaum an der Oberfläche oder beide Erscheinungen nebeneinander beobachten. Enthält ein Zylinderöl wenigstens 1 Proz. fettes Öl, so wird man an der Oberfläche der mit Natrium bezw. mit Natriumhydroxyd

[1]) s. jedoch S. 117 oben über Verwendung von Alkaliblau.

erhitzten Proben nach dem Erkalten flockigen, reichlich mit Blasen durchsetzten Seifenschaum beobachten.

Als Paraffinbad kann man einen innen emaillierten eisernen Topf benutzen. Von dem Kontrollversuch mit Natrium kann man absehen, wenn, wie es häufig der Fall ist, die Möglichkeit, bis zu 1 bezw. 2 Proz. herab Zusätze von fettem Öl nachzuweisen, genügt.

b) Quantitativer Nachweis. Geschieht entweder nach Spitz und Hönig durch Verseifen von 7—10 g Öl mit 25 ccm $^1/_1$ N. alkoh. Lauge und Ausziehen des Mineralöls mit Petroläther, wobei die Menge des fetten Öles durch Differenzbestimmung unter Abzug der gefundenen Menge von freier Fettsäure und Mineralöl ermittelt wird, oder durch Ermittelung der Verseifungszahl, wenn angenäherte Zahlen genügen. Zur Bestimmung der letzteren kocht man, je nachdem wenig oder viel fettes Öl vermutet wird, 2—10 g des zu prüfenden Öles mit 25 ccm $^1/_2$ N alkoholischer Kalilauge, bei dickeren Ölen oder Mengen über 4 g mit 25 ccm $^1/_1$ N alkoholischer Lauge unter Zusatz der gleichen Menge Benzol, $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler und titriert dann zurück. Man ist bei dieser Verseifungsart sicher, vollständige Verseifung der vorhandenen Fette herbeizuführen, während dies bei der sonst üblichen Verseifung ohne Zusatz eines Lösungsmittels nicht immer der Fall ist. Für die als Zusätze in Frage kommenden fetten Öle kann man 185 als mittleren Wert der Verseifungszahl, für die Mineralöle die Verseifungszahl 0 annehmen. Findet man also die Verseifungszahl 92,5, so beträgt der Gehalt an fettem Öl 50 Proz., findet man die Zahl 18,5, so sind 10 Proz. fettes Öl zugegen. Von der gefundenen Verseifungszahl müssen die Anzahl mg KOH natürlich in Abzug gebracht werden, welche zur Neutralisation etwa vorhandener freier Säure im Öl dienen, wenn nur die Menge des vorhandenen Neutralfettes, nicht des gesamten fetten Öles bestimmt werden soll.

Für genauere Bestimmungen läßt sich auch durch Abscheidung der Fettsäuren nach dem unter c) beschriebenen Verfahren und Ermittelung des Molekulargewichts der letzteren der Gehalt an fettem Öl berechnen.

Liegt ein Zusatz von Wollfett vor, das sich gewöhnlich bereits durch seinen Geruch und Verdickung des Mineralöls verrät, so ist die Verseifungszahl dieses Fettes (im Mittel 105) der Berechnung des Gehaltes an verseifbarem Fett zu Grunde zu legen.

Da man ferner bei der oben erwähnten gewichtsanalytischen Bestimmung nach Spitz und Hönig bei Gegenwart von Wollfett auch die in letzterem enthaltenen höheren unverseifbaren Alkohole mit dem abgeschiedenen Mineralöl zusammen erhält, so ist eine Trennung des letzteren von den Alkoholen durch zweistündigss Kochen gleicher Ge-

wichtsteile der Mischung von Mineralöl und höheren Alkoholen einerseits und Essigsäureanhydrid andererseits am Rückflußkühler erforderlich. Hierbei gehen die Alkohole als Ester in die saure Lösung und werden unter mehrfachem Auswaschen mit einigen Kubikzentimetern Essigsäureanhydrid im Scheidetrichter vom Mineralöl nach dem Abkühlen der Flüssigkeiten getrennt. Einige Prozente (3—5) der Mineralölsubstanz gehen hierbei mit in Lösung und sind entsprechend in Rechnung zu ziehen. Da ferner im Wollfett selbst auch geringe wechselnde Mengen von Kohlenwasserstoffen vorhanden sind und es fraglich erscheint, ob die Verseifung des Wollfettes beim Kochen mit alkoholischem Kali ganz vollständig ist, so liefert die quantitative Bestimmung des Wollfettes immer nur Annäherungswerte.

c) Ermittlung der Art des fetten Öles. Für diesen Zweck wird die nach Spitz und Hönig gewonnene, die Fettsäuren des verseifbaren Fettes enthaltende Seifenlauge nach völliger Erschöpfung durch Petroleumbenzin im Scheidetrichter mit Mineralsäure unter Zusatz von Petroläther zersetzt, wobei die Fettsäuren in petrolätherische Lösung gehen und nach Verdunstung des Petroläthers rein zu erhalten sind. Unlösliche Oxysäuren scheiden sich in der Trennungsschicht der sauren und petrolätherischen Lösung oder an der Wandung des Scheidetrichters ab; sie werden durch Abgießen oder Filtration der Lösung und spätere Auflösung in absolutem Alkohol isoliert. Die übrigen Fettsäuren werden nach genügender Trocknung auf Jodzahl, Molekulargewicht und Schmelzpunkt geprüft. Aus den Eigenschaften der Fettsäuren wird nach den unter „Fette, Öle und Wachse“ gegebenen Anleitungen auf die Natur des dem Mineralöl zugesetzten fetten Öles geschlossen.

XVI. Gehalt an fremden unverseifbaren Ölen.

(Harzöle und Destillate aus Steinkohlen-, Braunkohlen-, Buchenholzteer.)

a) Harzöle. 1. Allgemeines. Bei der Destillation des Kolophoniums unter direkter Erhitzung erhält man neben leichtflüchtigem dünnflüssigen Harzspiritus oder Pinolin über 300° siedendes schweres Harzöl.

Rohes Harzöl enthält neben wechselnden Mengen (bis zu 30 Proz.) übergerissenen sauren Harzes Kohlenwasserstoffe, nach Bruhn und Tschirch (Chem.-Ztg. 1900; 1105 und Arch. f. Pharm. 1903, 523—545) hauptsächlich hydrierte Retene.

Rohes und gereinigtes Harzöl dienen zur Herstellung von Wagenfetten, als Transformatorenöl zum Isolieren, zum Verschneiden von Schmierölen und Firnissen, zur Herstellung von wasserlöslichen Ölen.

2. Farbenreaktionen. Beim Schütteln gleicher Vol. (etwa 5 ccm) Öl und Schwefelsäure, spez. Gew. 1,6 wird die Säure rot gefärbt.

Mittels dieser Reaktion kann man bis zu 1 Proz. Harzöl meistens erkennen. In neuerer Zeit sollen indessen sehr sorgfältig raffinierte Harzöle in den Verkehr kommen, welche die Reaktion schwach oder garnicht geben.

Je 1 ccm Öl und Acetanhydrid, kräftig durchgeschüttelt, geben auf Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure spez. Gew. 1,53 zur Essigsäureanhydridlösung bei Gegenwart von Harzöl Violettfärbung. (Storch-Liebermannsche Reaktion.) Diese Reaktion ist schärfer als erstere, wird aber auch von Harz veranlaßt. Neben freiem Harz wird Harzöl nach 2 bis 7 sowie durch den Geruch nachgewiesen.

3. Löslichkeit in Alkohol und Aceton. Harzöl ist im doppelten Vol. absol. Alkohol zu 50—100 Proz., Mineralschmieröle sind zu 2—15 Proz., sehr leichte bis zu 35 Proz. löslich. Mit Aceton ist Harzöl in jedem Verhältnis mischbar, Mineralschmieröl gebraucht das Mehrfache seines Volumens zur Lösung.

4. Brechungsexponent, nach Abbe ermittelt, beträgt für Harzöle bei etwa 18° 1,535—1,550, bei Mineralschmierölen 1,490—1,507.

5. Optisches Drehungsvermögen. Mineralöle drehen sehr wenig, α_D beträgt höchstens + 3,1 (M. A. Rakuzin, Chem.-Ztg. 1904, 574), oft ist α_D fast 0, bei Harzölen dagegen + 30 bis + 50°.

6. Spez. Gewicht beträgt bei Harzölen 0,97—1,00, bei Mineralschmierölen 0,84—0,93, in der Regel 0,880—0,915 bei + 15°.

7. Jodzahl beträgt bei Harzölen 43—48 (Benedikt-Ulzer, 265), bei Mineralölen meistens unter 6, selten über 14; bei Crackdestillaten aus Mineralöl liegt sie bedeutend höher, z. B. bis gegen 70.

Liegt auf Grund der unter 2 angegebenen Farbenreaktionen begründeter Verdacht auf Harzöl in einem Schmieröl vor, so ermittelt man noch die unter 3—7 genannten Eigenschaften, nötigenfalls auch an dem in absol. Alkohol löslichen Teil des zu prüfenden Öls. Dieser Auszug muß natürlich die fraglichen Eigenschaften des Harzöls noch ausgeprägter zeigen.

8. Quantitativer Nachweis von Harzöl in Mischung mit Mineralöl. Nach Storch werden 10 g Öl (fettfreies) mit der fünffachen Menge 96-proz. Alkohol leicht erwärmt und geschüttelt. Die abgegossene gekühlte Lösung wird, nachdem man das im Kolben zurückgebliebene Mineralöl mit wenig 96-proz. Alkohol gewaschen hat, in einen tarierten Erlenmeyerkolben gebracht und dort vom Alkohol durch Erhitzen im Wasserbad befreit. Der Rückstand (A) wird gewogen und dann mit der zehnfachen Menge Alkohol behandelt. Das in Lösung gehende Harzöl wird nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gewogen (B). Das in B noch gelöste Mineralöl berechnet sich, wie folgt: Sind zum Lösen der 10 g Substanz a, zum Lösen von A im ganzen b g Alkohol verbraucht, so lösen a — b g Alkohol A — B g Mineralöl, also lösen b g

Alkohol $\frac{(A - B)}{a - b}$. b g Mineralöl; diese Menge ist von dem Gewicht B abzuziehen, um die richtige Menge Harzöl zu erhalten.

9. Qualitativer Nachweis von schwerem Mineralöl in Mischung mit Harzöl. Da Mineralöl keine irgendwie ausgeprägten Reaktionen hat und die in gewöhnlicher Weise ermittelten Löslichkeitsverhältnisse kleinere Mengen Mineralöl (unter 15 Proz.) nicht scharf erkennen lassen, so muß man sich zur sicheren Erkennung kleiner Mineralölmengen des nachfolgenden Verfahrens bedienen, welches vom Ref. ausgearbeitet ist und sich auf die verschiedene Löslichkeit von Harzöl und Mineralöl in Alkohol und auf die verschiedenen Brechungskoeffizienten beider Öle gründet. 10 ccm Öl werden in 90 ccm 96-proz. Alkohol im Schüttelmeßzylinder bei Zimmerwärme gelöst. Die Auflösung muß in einzelnen Fällen durch kräftiges Schütteln unterstützt werden. Das Verbleiben ungelöster Spuren ist für den weiteren Gang der Prüfung ohne Bedeutung (Fall 1).

Bleiben beträchtliche Mengen Öl ungelöst (Fall 2), so ist ohne weiteres der Verdacht auf Gegenwart größerer Mengen Mineralöl gegeben. Gewißheit hierüber verschafft man sich nach genügendem Absitzenlassen der Mischung (über Nacht) durch Untersuchung des abgesetzten und mit wenig 96-proz. Alkohol abgespülten Öles auf Brechungskoeffizient. Bei Gegenwart von Mineralöl beträgt dieser weniger als 1,5330 bei etwa 18°. Man kann aber hier in Zweifelsfällen das ausgeschiedene Öl wie nach Fall 1 weiter behandeln und prüfen.

Im Fall 1 wird die alkoholische Lösung mit kleinen Mengen Wasser, bis zum Eintritt einer starken milchigen Trübung, versetzt. Nach längerem Stehen (erforderlichenfalls über Nacht) wird die klare alkoholische Lösung von der niedergefallenen Ölmenge A, die aber nicht mehr als 1 ccm einnehmen darf, abgegossen. Der am Öl dann noch haften gebliebene Rest alkoholischer Lösung wird mit einigen ccm 96-proz. Alkohol abgespült, worauf der zurückgebliebene Ölrest im Schüttelzylinder in 20 ccm 96-proz. Alkohol bei Zimmerwärme gelöst wird. Aus dieser Lösung werden wiederum durch Wasserzusatz und darauf folgendes Stehenlassen wenige Öltröpfchen B (höchstens 0,1 ccm) abgeschieden, durch Abspülen mit Alkohol von anhaftender Lösung befreit und durch Waschen mit heißem absoluten Alkohol in ein kleines Glasschälchen gebracht. Nach Verdampfen des Alkohols und Abkühlen der zurückbleibenden Öltröpfchen auf Zimmerwärme wird dessen Brechungskoeffizient bestimmt.

Liegt dieser unter 1,5330, so ist Mineralöl zugegen gewesen.

Der zu den Versuchen benutzte 96-proz. Alkohol muß gewichtsprozentig sein.

10. Die Verdampfbarkeit der schweren Harzöle ist beim Erhitzen auf 100° und 180° wesentlich höher als diejenige der Mineralschmieröle, auch der leichtflüssigen Spindelöle. Ganz entsprechend ist auch die Entflammbarkeit der Harzöle niedriger als bei den Mineralschmierölen.

	Verdampfungsverluste in Proz.		Flammpunkt °C.	
	nach 5-stünd. Erhitzen auf 100°	nach 2-stünd. Erhitzen auf 170°	Pensky	Offener Tiegel
Schwere Harzöle	0,4 —0,8	5,6—7,4	109—146	148—162
Mineralspindelöle	0,05—0,10	0,5—1,8	177—203 (1 Öl 121)	189—213
Mineralmaschinenöle	0,06—0,13	0,6—1,05	188—195 (1 Öl 126 1 Öl 139)	205—221

*b) **Steinkohlenteeröle.*** Diese Öle sind, soweit sie als Zusatz zu Mineralölen in Frage kommen, die schweren durch Abpressung des Anthracens erhaltenen dunklen Öle, vom spez. Gew. über 1,0. In Alkohol sind sie völlig bei Zimmerwärme löslich, ihr Geruch ist meistens charakteristisch kreosotartig, konz. Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen im Wasserbad zu wasserlöslichen Verbindungen auf. Vorstehende Eigenschaften ermöglichen die Erkennung dieser Öle in Mineralölen mit hinreichender Genauigkeit.

*c) **Hochsiedende Braunkohlenteeröle*** (s. S. 70) haben meistens etwas kreosotartigen Geruch, schwankendes spez. Gew. (0,89—0,97) und sind, bei Zimmerwärme mit dem doppelten Volumen Alkohol geschüttelt, zu 22—62 Proz. löslich. Ihre Viskosität bei 20° (Engler) ist meistens sehr gering (1,6—3,0), ausnahmsweise kommen auch dickere Öle vor (bis 30). Der Nachweis der Braunkohlenteeröle in Mineralölen läßt sich nach Vorstehendem nicht immer mit genügender Sicherheit erbringen.

*d) **Buchenholzteeröl*** verrät sich durch seinen durchdringenden charakteristischen Geruch; sein spez. Gew. liegt nahe bei 1, in Alkohol absol. ist es wie Steinkohlenteeröl völlig löslich. Das Öl wie seine Destillate mischen sich nicht mit fetten Ölen oder mit Mineralölen.

XVII. Gehalt an Kautschuk.

Um Mineralölen dickflüssigere Beschaffenheit zu geben, setzt man denselben bisweilen in geeigneter Weise Kautschuk zu. Der Kautschuk verrät sich in der Regel durch die Eigentümlichkeit des Öles, beim Aufnehmen mit Glasstab oder, zwischen den Fingern gedrückt, beim Entfernen der Finger von einander dünne Fäden zu ziehen. Qualitativ und annähernd quantitativ kann man den Kautschuk durch Fällen mittels absol. Alkohols in ätherischer Lösung des Öls nachweisen. Der Kautschuk

ist, sofern er sich im völlig homogenen, gelösten Zustand im Öl befindet, als unschädlicher Zusatz, der nicht metallangreifend oder verharzend wirkt, anzusehen. Ein mit Kautschuk versetztes Öl besitzt eine größere Schlüpfrigkeit und ein größeres Adhäsionsvermögen als das entsprechende kautschukfreie Öl. Zu hoher Kautschukzusatz erhöht die innere Reibung des Öles über Gebühr und ist darum als schädlich anzusehen. Solche Öle haben auch zum Teil klumpige Beschaffenheit, kommen aber heute kaum noch in den Handel.

Verfahren zur genauen quantitativen Bestimmung von Kautschuk in Ölen sind noch nicht ausgebildet worden. Gegebenenfalls sind solche Verfahren unter Benutzung der Fällbarkeit der reinen Kautschuksubstanz in Äther oder Petroläther durch Alkohol, oder unter Heranziehung der C. Harriesschen bezw. C. O. Weberschen acetonunlöslichen Additionsprodukte, welche Kautschuk mit salpetriger Säure oder Untersalpetersäure gibt, auszubilden.

XVIII. Gehalt an Entscheinungsmitteln und Parfümierungsstoffen.

Zur Beseitigung der Fluoreszenz von Mineralölen dient gewöhnlich Nitronaphthalin $C_{10}H_7NO_2$, zur Beseitigung unliebsamen oder charakteristischen Fettgeruches Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$. Letzteres ist an seinem bittermandelölartigen Geruch leicht zu erkennen. Gelbe Anilinfarben werden gleichfalls zur Verdeckung der Fluoreszenz benutzt, verraten sich aber schon durch ihre augenfällige gelbe Färbung. Die mit Nitronaphthalin entscheinten Mineralöle dunkeln beim Stehen nach.

Das fast geruchlose Nitronaphthalin wird, wie folgt, nachgewiesen:

a) Vorprobe: Kocht man 1—2 ccm Mineralöl etwa 1—2 Min. im Reagensglas mit 2—3 ccm konz. alkoholischem Kali (etwa doppelt normal), so erhält man gelbe bis braungelbe Lösungen, ebenso verhalten sich Mischungen mit fetten Ölen, nur Trane geben gelbrote bis blutrote Färbungen.

Die mit Nitronaphthalin, Nitrobenzol versetzten Öle und Fette geben nach kurzem Kochen ($^1/_2$—$1^1/_2$ Min.) mit alkoholischer Kalilauge (infolge von Reduktion zu Azokörpern) blutrote bis violettrote Färbung; hierbei werden insbesondere die an der Glaswand über der Flüssigkeit haftenden Tröpfchen der gekochten Mischung sofort rotviolett gefärbt, wenn man die entsprechende Stelle der Außenwand des Gläschens vorübergehend mit der Gasflamme bestreicht.

Zur Abscheidung der Nitrokörper, speziell des Nitronaphthalins, dient folgende Reaktion:

b) Hauptprobe: Wird bei positivem Ausfall der Vorprobe ausgeführt und beruht auf der gänzlichen Reduktion des Nitronaphthalins

durch naszierenden Wasserstoff zu α-Naphthylamin. Einige ccm des Öles werden im Erlenmeyerkolben 5—10 Min. durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure reduziert. Durch Einbringen eines Platindrahtes in die kochende Säure wird die Gasentwicklung stetiger. Die salzsaure Lösung, welche bei vorheriger Anwesenheit von Nitronaphthalin im Öl neben Zinnchlorür salzsaures Naphthylamin in Lösung enthält, wird mittels Scheidetrichters von der Fettschicht sorgfältig getrennt, von emulgierten Ölteilchen durch Filtration befreit und dann in einem zweiten Scheidetrichter mit so viel Kali- oder Natronlauge versetzt, daß das gefällte Zinnhydroxyd wieder gelöst wird. Nach dem Abkühlen wird die Lösung, welche nunmehr das durch Kalilauge in Freiheit gesetzte α-Naphthylamin enthält und dessen deutlichen Geruch zeigt, mit 10—20 ccm Äther tüchtig durchgeschüttelt. α-Naphthylamin geht in den Äther über und erteilt diesem eine violette Färbung mit Fluoreszenzerscheinung. Die ätherische Lösung wird nach dem Ablassen der wäßrigen alkalischen Lösung in einer Glasschale eingedampft. Bei Gegenwart von α-Naphthylamin bleibt letzteres als violett gefärbtes, stark riechendes Produkt zurück. Behandelt man dieses mit wenigen Tropfen Salzsäure, so erhält man teilweise gelöstes, teilweise ungelöstes salzsaures Salz, welches jedoch nach dem völligen Verdampfen der Salzsäure mit Wasser eine klare Lösung gibt, in welcher Eisenchlorid einen starken azurblauen Niederschlag hervorruft. Dieser Niederschlag nimmt, abfiltriert, alsbald eine purpurrote Färbung an, während das Filtrat eine schöne violette Färbung zeigt.

XIX. Gehalt an Leim und anderen wasserlöslichen Substanzen.

Tierischer Leim, von schlecht geleimten Fässern in das Öl übergehend, findet sich nur gelegentlich in den Ölen in sehr geringen Mengen und wird wie folgt erkannt:

100 g Öl werden mit siedend heißem Wasser im Erlenmeyerkolben gehörig durchgeschüttelt. Nach Trennung der wäßrigen und öligen Schicht wird von ersterer, welche Leim und etwa vorhandene Alkaliseifen aufnimmt, ein aliquoter Teil, z. B. 60 ccm, filtriert, in einem Meßzylinder aufgefangen und dann in einer gewogenen Glasschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird, sofern derselbe überhaupt als eine zu beachtende Menge Substanz erscheint, und nach der äußeren Beschaffenheit und dem Geruch beim Erhitzen die Gegenwart von Leim vermutet werden kann, 2—3 mal mit 5—8 ccm heißem absol. Alkohol, welcher vorhandene Alkaliseifen löst, Leim aber ungelöst läßt, extrahiert. Ein etwa zurückgebliebener Leimrückstand wird nötigenfalls nach Verdampfung des Alkoholrestes gewogen, er

gibt beim Erhitzen auf dem Platinblech den charakteristischen Geruch nach stickstoffhaltiger organischer Substanz. In 1—2 ccm Wasser gelöst, gibt der Rückstand mit konz. Gerbsäurelösung gelblichweißen Niederschlag oder Trübung. Auch Alkohol fällt naturgemäß aus der wäßrigen Lösung den Leim aus.

Schwefelsaures Natron, welches zuweilen Trübewerden oder das sog. „Brechen" der Mineralöle veranlaßt, kann im wäßrigen Auszug durch Baryumchlorid etc. nachgewiesen werden.

XX. Suspendierte Stoffe.

a) Zufällige mechanische Verunreinigungen. Sind bei hellen Ölen mit bloßem Auge, bei dunklen Ölen nach dem Durchsieben durch $^1/_3$ mm-Maschensieb und Abspülen des letzteren durch Äther zu erkennen.

Zur quantitativen Ermittlung werden 5—10 g gut durchgeschütteltes Öl im Glaszylinder in 100 ccm Benzin[1]) gelöst. Die Lösung wird nach Stehen über Nacht durch ein gewogenes Filter gegossen. Letzteres wird mit Benzin unter Nachspülung des Glaszylinders so lange gewaschen, bis die Auswaschlösung nach dem Verdunsten des Benzins auf dem Wasserbad keinen Rückstand mehr gibt. Der Rückstand auf dem Filter wird alsdann bei 105° getrocknet und gewogen.

b) Asphalt und Pechteile (benzollöslich) können sich in dunklen Ölen neben benzolunlöslichen mechanischen Verunreinigungen suspendiert finden. Um sie zu kennzeichnen, muß man den Asphaltgehalt nach S. 13 im bei Zimmerwärme filtrierten und nicht filtrierten Öl bestimmen. Aus der Differenz ergibt sich die Menge des suspendierten Asphalts. In analoger Weise können die in Alkoholäther unlöslichen, im Öl suspendierten Pechstoffe bestimmt werden (s. S. 14).

c) Vaselin, Paraffin, Seife etc. Außer den genannten Stoffen können in Mineralölen noch Vaselin- und Paraffinteilchen, Eisenseifen u. s. w. suspendiert sein. Man stellt die Natur dieser Stoffe nach dem Abfiltrieren fest. Z. B. hinterläßt der Filterrückstand, wenn er Eisenseife enthält, beim Verbrennen Rückstand von Eisenoxyd, durch Salzsäure läßt sich die Fettsäure abspalten u. s. w. Über die Zusammensetzung aller nicht zufälligen Verunreinigungen muß von Fall zu Fall entschieden werden.

XXI. Gelöster Asphalt und gelöstes Paraffin

sind als natürliche Bestandteile von Schmierölen zu betrachten. Die dunklen Öle sind z. B. Auflösungen der in den Rohölen enthaltenen und

[1]) Dunkle Öle werden zur Vermeidung von Asphaltabscheidung in Benzol gelöst, siehe S. 7.

bei der Destillation gebildeten Asphaltstoffe in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen. Die genannten Stoffe werden nur in ganz besonderen Fällen Interesse verdienen; ihre Bestimmung geschieht, wie unter „Rohpetroleum" beschrieben.

XXII. Gehalt an Ceresin.

Den bei Zimmerwärme flüssigen Dampfzylinderölen werden bisweilen zur Erzielung salbenartiger Konsistenz geringe Mengen Ceresin beigegeben; der Ceresinzusatz verrät sich bei nicht zu dunklen Ölen durch Auftreten eines hellweißen Niederschlags nach Zusatz von 3 T. Alkohol zu 4 T. der ätherischen Lösung des Öles. Der weiße Niederschlag ist leicht abzufiltrieren, durch Waschen mit Alkoholäther zu reinigen und schmilzt in der Regel zwischen 66 und 71°. Zur quantitativen Bestimmung muß durch wiederholtes Fällen des Ceresins bei verschiedenen Temperaturen über 0° versucht werden, die Hauptmengen des Ceresins, ähnlich wie bei der Paraffinbestimmung abzuscheiden; die Ausarbeitung eines besonderen Verfahrens für diesen Zweck steht noch aus.

XXIII. Der Raffinationsgrad.

Dieser wird meistens durch die schon früher beschriebenen Prüfungen auf Säure, Alkali u. s. w. genügend gekennzeichnet. Ein gut gereinigtes Schmieröldestillat soll ferner klar durchsichtig sein, bei längerem Stehen und Temperaturwechsel keine Abscheidungen bilden und weder Wasser noch Harzteilchen, Natriumsulfat oder gelöste Erdölseifen enthalten. Die zum Nachweis der letzteren eingeführten Laugenproben sind von fachkundigen Technikern der Erdölindustrie z. T. wenig anerkannt.

Nach Lissenko und Stepanow soll sich folgende Laugenprobe bewährt haben:

5 ccm $1^1/_2$-proz. wäßriger Natronlauge werden mit 10 ccm Öl bei etwa 80° C. 2—3 Min. stark geschüttelt. Die Mischung bleibt 2—3 Stunden in Wasser von 70° stehen. Als Beweis für die ungenügende Raffination gilt die Bildung eines Seifenhäutchens, davon herrührend, daß die im Öl befindliche freie Naphthasäure neutralisiert wird, und die in verdünntem Alkali unlösliche Seife sich ausscheidet.

B. Fette Öle.

Soweit es sich um die Beurteilung der fetten Öle zu Schmierzwecken handelt, ist hauptsächlich die Prüfung dieser Öle auf Reinheit heranzuziehen. Dieses Gebiet ist im Kapitel „Öle, Fette und Wachse" ausführlich behandelt. In vereinzelten Fällen ist es, z. B. bei Prüfung auf den Grad

der Feuergefährlichkeit, auf Konsistenz, Gefriervermögen etc., erforderlich, einige der unter A. „Mineralschmieröle" beschriebenen Verfahren heranzuziehen.

Die Konsistenz in der Kälte wird bei fetten Ölen nach dem S. 102 beschriebenen einfacheren Verfahren im Reagensglas bestimmt. Man kühlt zwei Proben, eine von Zeit zu Zeit mit Glasstab bewegte und eine in Ruhe befindliche, wenigstens 4 St. auf die in Frage kommende Versuchstemperatur ab. Einzelne zur Überkältung neigende Öle, wie Rüböl, Senföl etc., bedürfen aber oft 8—10-stündiger, ja eintägiger Abkühlung auf ihren Gefrierpunkt, bis Erstarren eintritt. Die zeitweise Bewegung der abgekühlten Öle mit Glasstab befördert die Erstarrungserscheinungen. Rüböle, welche nach 4-stündiger Abkühlung auf 0° mit Glasstab noch klarflüssig sind, werden oft erst nach 8—10 St., vereinzelt erst nach eintägiger Abkühlung auf 0° ganz starr.

Die Zähigkeit der fetten Öle variiert weit weniger als diejenige der Mineralöle; so haben Rüböle, Baumöle, flüssige Klauen- und Knochenöle fe nach Engler bei 20° 11—15, halbtrocknende Öle (Sesamöl, Cottonöl etc.) 9,3—10,4 und trocknende Öle 6,8—8,3. Eine Ausnahme machen Rizinusöl mit fe 139—140 und die ihm verwandten Öle. Spermacetiöle haben fe 5,6—7,1.

Bezüglich der Ermittlung des Flammpunktes von fetten Ölen ist auf deren Zersetzlichkeit bei starkem Erhitzen hinzuweisen. In der Regel liegen die Flammpunkte der fetten Öle bedeutend höher als 200°.

C. Mischungen von fetten Ölen und Mineralölen.

Die Untersuchung dieser Mischungen geschieht in der Hauptsache nach den im Abschnitt A. „Mineralschmieröle" beschriebenen Untersuchungsmethoden. Handelt es sich darum, aus derartigen Gemischen das vorhandene Mineralöl und fette Öl abzuscheiden und auf seine Eigenschaften zu prüfen, so sind neben den allgemeineren Prüfungsverfahren insbesondere die S. 128 u. 129 beschriebenen Methoden heranzuziehen.

D. Vaselin.

Vaselin, d. h. ein aus Mineralölen hergestelltes schmalzartiges Produkt, wird entweder aus amerikanischem Rohöl durch langsames Verdunstenlassen der leichtflüchtigen Anteile und Raffination des Rückstandes durch Säure oder Bleicherde gewonnen (Chesebrough Vaselin), oder es wird durch Auflösen von Paraffin und Ceresin in farblosen Paraffinölen

erhalten (Deutsches Vaselin oder künstliches Vaselin). Das Vaselin wird zwar hauptsächlich zu kosmetischen und dermatologischen Zwecken benutzt, indessen findet es auch hier und da als Schmiermittel und Rostschutzmittel Verwendung. Die Prüfung erstreckt sich auf Säuregehalt und Abwesenheit fremder Zusätze und kann in gleicher oder ganz ähnlicher Weise, wie dies schon in den vorangehenden Abschnitten unter „Mineralöle" etc. beschrieben ist, durchgeführt werden. Das spez. Gew. wird meistens bei 100° mit der hydrostatischen Wage, deren Senkkörper ein bis 100° reichendes Thermometer hat, oder mit dem Sprengelschen Pyknometer bestimmt (s. S. 153). Die Benutzung dieser Apparate darf als bekannt vorausgesetzt werden. Das spez. Gew. eines Chesebrough Vaselin wurde zu 0,845, dasjenige eines deutschen Vaselins zu 0,827 bei 100° ermittelt.

E. Konsistente Schmiermittel.

Ein allgemein gültiger Prüfungsgang läßt sich nicht ohne weiteres für alle konsistenten Schmiermittel aufstellen. Vielmehr erweisen sich bei der Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung dieser Materialien und der an sie gestellten Anforderungen oft von einander abweichende Prüfungswege als recht zweckdienlich. Einzelne dieser Produkte, deren Zusammensetzung schon S. 83 gestreift wurde, schmelzen bereits bei 60 bis 65°, andere erst weit über 100°.

Bei Prüfung konsistenter Fette kommen hauptsächlich folgende Punkte in Frage:

I. Äußere Erscheinungen;
II. Tropfpunkt;
III. Qualitative Vorprüfung auf Zusammensetzung;
IV. Quantitative Bestimmungen;
   a) Freie Fettsäure;
   b) Gehalt an Seife;
   c) Unverseifbares Fett (Mineralöl, Harzöl, Wollfett etc.);
   d) Wasser;
   e) Nebenbestandteile wie Glyzerin, welches in geringen Mengen ständiger Begleiter konsistenter Fette ist und von der Verseifung bei Herstellung der Fette herrührt, Nitrobenzol und Nitronaphthalin (zum Parfümieren bezw. Entscheinen der Mineralöle benutzt) sind nur bei ganz ausführlichen Analysen zu bestimmen;
   f) Freier Kalk, von unvollkommener Verseifung herrührend;
   g) Fremde Verunreinigungen und Zusätze.

I. Äußere Erscheinungen.

Diese geben unter Umständen schon einen guten Anhalt für die Qualitätsbeurteilung. Ein gut durchgearbeitetes Maschinen- oder Wagenfett muß an allen Stellen in Bezug auf Konsistenz und in der Farbe tunlichst gleichartig sein; es soll schmalz- bis butterartige Konsistenz zeigen. Der Geruch läßt oft Zusätze von Harzöl, Teeröl, Nitrobenzol etc. verraten. Hellgelbe bis höchstens bräunlich- oder rotgelbe Fette werden im allgemeinen den dunkleren Fetten gegenüber bevorzugt.

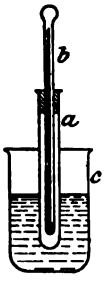
II. Tropfpunkt.

Der Schmelzpunkt der konsistenten Fette wird — ceteris paribus — im Handel zur Beurteilung der Güte in erster Linie herangezogen. Von einem scharfen Schmelzpunkt kann bei derartigen Produkten überhaupt kaum gesprochen werden. Beim Schmelzen dieser Fette findet zunächst ein Erweichen der Oberfläche statt, und schließlich gelangt nur, bei sehr hoch schmelzenden Fetten erst nach Abdunsten eines Teils des Wassers, der mit Seife mehr oder weniger beladene eigentliche Fettbestandteil der Masse zum Schmelzen.

Die üblichen Verfahren zur Tropfpunktsbestimmung seien im nachstehenden beschrieben. Am meisten zu empfehlen ist hiernach dasjenige von Ubbelohde.

a) Definition. Der sog. Tropfpunkt wird statt des Erstarrungspunktes oder Schmelzpunktes für gewisse Fälle nicht nur bei Maschinenfetten, sondern auch zur Bewertung von anderen Fetten, Paraffinen, Ceresinen u. s. w. bestimmt. Nach dem modifizierten Pohlschen Verfahren oder nach Finkener wird er so ermittelt, daß die Quecksilberkugel eines Thermometers (Pohl), oder das Ende eines Glasstabes (Finkener) in die zu prüfende Substanz getaucht und unter allmählicher Erhitzung derjenige Punkt ermittelt wird, bei welchem entweder die Quecksilberkugel sichtbar wird (Pohl) oder unter freier allmählicher Erhitzung der Paraffin- oder Fettmasse im Luftbade das erste Abtropfen stattfindet (modifiziertes Pohlsches und Finkenersches Verfahren).

Fig. 51.

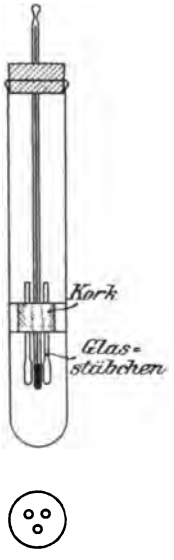


b) Pohls Verfahren. Bei dem für konsistente Maschinenfette modifizierten Pohlschen Verfahren wird die Masse auf das Thermometergefäß entweder durch kurzes Eintauchen des Thermometers in die geschmolzene Masse, oder, wie dies z. B. bei den meisten konsistenten Fetten erforderlich ist, durch Aufstreichen der Masse bei Zimmerwärme aufgetragen. Das Thermometer wird im 15—20 mm weiten Reagensglas mittels Kork

befestigt (Fig. 51) und durch ein Wasserbad (Becherglas) langsam erhitzt. Fehlerquellen sind die unbestimmte Form der Thermometerkugel, die unbestimmte Menge der Fettmasse, die Schnelligkeit der Temperatursteigerung u. s. w.

*c) **Finkeners Verfahren.*** Einige der genannten Fehlerquellen sind bei dem zolltechnischen Finkenerschen Verfahren zur Unterscheidung von Ceresin und Paraffin vermieden. Bei diesem Verfahren wird das Ende eines 3 mm starken, unten eben abgeschliffenen Glasstabs zweimal hintereinander im Abstand von 3 Min. je 1 Sek. lang senkrecht 10 mm tief in die auf siedendem Wasserbade geschmolzene Masse eingetaucht. Dann werden die Stäbchen in einem 3 cm weiten Reagensrohr gemäß Fig. 52 aufgehängt, Thermometerkugel und Stäbchenende sind gleich hoch und weit von der Rohrwand entfernt. Die Erhitzung des Glasrohrs erfolgt in einem größeren Wasserbade (Becherglas von 2 l Inh.) und wird um 1° pro Min. gesteigert. Auch diese Methode gibt bei sorgfältiger Beobachtung der Vorschrift noch Abweichungen der Wiederholungsversuche mit Ceresin und Paraffin bis zu 1,5°, vereinzelt sogar bis zu 5°, weil nicht immer gleich große Mengen Ceresin etc. durch das beschriebene Eintauchverfahren aufgetragen werden können[1]).

Fig. 52.



*d) **Ubbelohdes Verfahren.*** Ubbelohde definiert den wahren Tropfpunkt als denjenigen scharf bestimmten Wärmegrad, bei dem ein Tropfen der zu prüfenden Masse unter seinem Eigengewicht von einer gleichmäßig erwärmten Masse abfällt, ohne daß Menge oder Gewicht der aufgetragenen Masse (bei verschiedenen Versuchen) die Höhe des Tropfpunktes beeinflussen. Diesen Punkt kann man, allerdings umständlich, mittels des Finkenerschen Verfahrens nach folgender Erwägung bestimmen.

Größere und kleinere Auftragungsmengen beeinflussen die Tropfen in zweierlei Weise. Bei relativ kleiner Auftragungsmenge muß die geschmolzene Masse durch fortschreitende Erhitzung erst eine sehr geringe innere Reibung erlangen, d. h. sehr leicht flüssig werden, also verhältnismäßig hoch erwärmt werden, damit ein genügend großer Tropfen entstehen und abfallen kann. In diesem Falle wird ein zu hoher Tropfpunkt beobachtet, wie Versuche ohne weiteres zeigen.

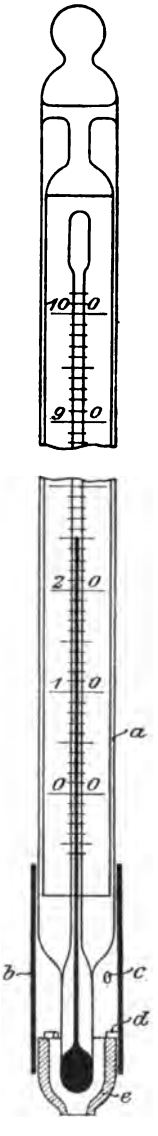
Bei großer Auftragungsmenge veranlaßt das hohe Gewicht der teilweise geschmolzenen noch breiigen Masse bei verhältnismäßig niederer

[1]) Holde, Mitteilungen 1899.

Temperatur Abfallen eines ziemlich großen Tropfens ungenügend geschmolzener Masse. Der Tropfpunkt liegt in diesem Falle also zu niedrig.

In beiden Fällen ist der Tropfen groß im Verhältnis zur Auftragungsmenge, der Quotient $\frac{\text{Auftragungsmenge}}{\text{Tropfenmenge}}$ also relativ klein. Dem wahren Tropfpunkt, welcher zwischen beiden Fällen liegt, kommt man näher, wenn man, von dem ersten bezw. zweiten extremen Falle ausgehend, die Auftragungsmenge immer vergrößert bezw. verkleinert. In beiden Reihen werden dann die Quotienten immer größer und nähern sich einem Höhepunkt, bei dem die eine Reihe in die andere übergeht. Dieser Höhepunkt ist demnach der durch die Masse unbeeinflußte wahre Tropfpunkt; seine Ermittlung nach vorstehendem Verfahren würde aber für jede Substanz zahlreiche Wägungen der Tropfenmasse erfordern, ist also zu mühsam. Man ermittelt ihn in kürzester Zeit auf dem Apparat von Ubbelohde, bei dem die Fehler der bisherigen Bestimmungen, die Unsicherheit der Auftragungsmengen, sowie der Einfluß des Temperaturgefälles und der verschiedenen Wärmekapazität beseitigt sind.

Fig. 53.



Der Apparat[1]) (Fig. 53) besteht aus dem mit der zylindrischen Metallhülse *b* fest verbundenen Einschlußthermometer *a* und der Glashülse *e*. Die Hülse *b* besitzt bei *c* eine kleine Öffnung; ihr unterer federnder Teil trägt die zylindrische geschliffene 10 mm lange, an der unteren Öffnung 3 mm weite Glashülse *e*.

Das Thermometergefäß ist gleich weit von den Wandungen der Hülse entfernt, deren oberer Rand sich etwa 2 mm über dem Thermometergefäß befindet.

Das abgenommene gläserne Gefäß *e* wird mit der zu prüfenden Masse durch Hineindrücken oder Hineinstreichen gefüllt, die überschüssige Masse wird unten und oben glatt abgestrichen und der Apparat parallel seiner Achse eingeführt. Feste Massen (Paraffin, Ceresin u. s. w.), welche beim Einstecken des Apparates leicht Zerbrechen veranlassen könnten, werden geschmolzen in das mit der kleinen Öffnung auf eine Glasplatte gestellte Gefäß gegossen; noch ehe sie völlig erstarrt sind, wird von oben

[1]) Der Apparat wird von der Firma M. Richter, Berlin, Johannisstr. 14, geliefert.

her der Apparat aufgesteckt. Die Glashülse *e* muß so tief in die Metallhülse hineingreifen, wie die drei Sperrstäbchen gestatten. Der Apparat wird dann in einem etwa 4 cm weiten Reagensrohr, durch Kork befestigt und durch ein Wasserbad (Becherglas von 3 l Inhalt auf Asbestdrahtnetz) wie bei Finkeners Verfahren erhitzt. Der Temperaturanstieg im Wasserbad wird bei Berechnung des wirklichen Tropfpunktes berücksichtigt. Diejenige Temperatur, bei welcher der erste Tropfen abfällt, ist, falls nicht äußerst langsam, z. B. 0,1° Anstieg pro Minute, erhitzt wird, wegen des Temperaturgefälles vom äußeren Rand der Fettmasse bis zur Thermometerkugel nur als scheinbarer Tropfpunkt anzusehen. Dieses Gefälle wächst naturgemäß mit der Schnelligkeit des Erhitzens; es beträgt z. B., wie Versuche zeigten, bei 1° Temperaturanstieg pro Min. 0,5°, bei 2° Temperaturanstieg 1° u. s. w.

Aus der Differenz zweier Tropfpunkte, welche bei verschiedenen Temperaturanstiegen erhalten wurden, läßt sich der wirkliche Tropfpunkt, wie folgt, berechnen:

Ist der scheinbare Tropfpunkt eines Paraffins bei 1° pro Min. Temperaturanstieg zu 47,5°, bei 2° zu 47,0° gefunden worden, so beträgt pro 1° Temperaturanstieg die Differenz zwischen Temperatur des Fettes und der Thermometerkugel 0,5°. Man würde also bei unendlich kleinem Temperaturanstieg den wirklichen Tropfpunkt zu 47,5 + 0,5 finden.

Die Korrektur von 0,5° bei 1° Temperaturanstieg ist durch Versuche bestätigt worden, sie gilt für konsistente Fette, Paraffin, Ceresin, Talg u. s. w.

Beispiel.

Scheinbarer Tropfpunkt gefunden	60,5°
Temperaturanstieg im Wasserbad 2° pro Min.	
Korrektur für 2° Temperaturanstieg	1,0°
Wirklicher Tropfpunkt	61,5°

III. Qualitative Vorprüfung auf Zusammensetzung.

Löst sich das Fett, was nur selten vorkommt, in Benzin oder Äther klar auf und hinterläßt es beim Verbrennen auf dem Platinblech keinen Aschenrückstand, so sind nur reine Fettbestandteile, ev. auch Zusätze von Harz und Ceresin zugegen, welche nach den anderweitig (S. 119 u. 128) gegebenen Anweisungen nachgewiesen werden. Beträchtliche Mengen von Wasser verursachen in der Benzinlösung eine Trübung, welche auf Zusatz von absolutem Alkohol verschwindet. Bei völliger Löslichkeit des Fettes in Benzin wird das Fett dann in üblicher Weise, wie unter „Fette, Öle und Wachse“ und Mineralschmierölen beschrieben, untersucht.

Ist das Fett, wie das bei Wagenfetten, konsistenten Maschinenfetten und ähnlichen seifenhaltigen Produkten der Fall ist, in Benzin zum Teil unlöslich, so wird eine Probe des Fettes in einem Gemisch von 90 Vol. Benzin und 10 Vol. abs. Alkohol heiß gelöst. Die Lösung wird kurze Zeit der Ruhe überlassen und dann warm filtriert. In Lösung sind Fett, Seife, Mineralöl, im Rückstand etwaige Verunreinigungen von freiem Kalk, kohlensaurem Kalk, sowie etwaige Zusätze von Schwerspat, Kieselgur, Graphit etc., die nach den bekannten analytischen Verfahren untersucht werden.

Bei typischen konsistenten Fetten erfolgt die quantitative Bestimmung der Hauptbestandteile und Verunreinigungen alsdann in folgender Weise:

IV. Quantitative Bestimmungen.

a) Freie Fettsäure. Diese Bestimmung erfolgt, nachdem man sich durch Ausschütteln des Fettes mit heißem Wasser von der Abwesenheit freier Mineralsäure überzeugt bezw. letztere, falls sie vorhanden, in bekannter Weise durch Titration ermittelt hat, nach J. Marcusson in folgender Weise:

5—10 g Fett (auf der Handwage abgewogen) werden in etwa 50 ccm eines neutralisierten Gemisches von 90 Vol. Benzin (spez. Gew. 0,70) und 10 Vol. abs. Alkohol kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Nicht künstlich beschwerte Fette lösen sich ganz oder fast vollkommen auf; Ungelöstes wird auf gehärtetem Filter warm abfiltriert und ausgewaschen. Man setzt zur Lösung 30 ccm neutralisierten, 50-proz. Alkohol hinzu und titriert unter häufigem Durchschütteln und mehrfachem Erwärmen mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphtalein, bis die untere alkoholische Schicht rosa gefärbt bleibt. Die beiden Schichten trennen sich in der Wärme sehr leicht. Die an der Bürette abgelesene Laugenmenge gibt das Alkaliäquivalent für die in der abgewogenen Fettmenge enthalten gewesene freie Fettsäuremenge. (Bei einer Einwage von 9,15 g Fett und Benutzung der nach % SO_3 oder Säurezahlen eingeteilten Bürette kann man bei der Titration unmittelbar die Säurezahl des Fettes an der Bürette ablesen.) Wesentlich ist bei der beschriebenen Arbeitsweise die Verwendung des verdünnten Alkohols. Arbeitet man mit 96-proz. Alkohol in Mischung mit Benzin oder Äther, wie beim üblichen Verfahren zur Säurebestimmung in hellen Schmierölen, so erhält man oft ungenauen Farbenumschlag und unbefriedigende Ergebnisse. Die Natronlauge bleibt nämlich bei der Bindung der freien Säure nicht stehen, sondern zersetzt schließlich auch Kalkseife. Die entstehenden basischen Stoffe (Ätzkalk bezw. basische Seifen) rufen nur bei Gegenwart von Wasser den Farbenumschlag des Phenolphtaleins scharf hervor.

Vorstehend beschriebenes Verfahren ist aber nur brauchbar, wenn in dem Fett nicht noch andere, durch Natronlauge angreifbare Substanzen nicht saurer Natur sind. Z. B. wird Zinkchlorid, welches in Lötfetten gefunden wurde, durch Natronlauge in die Zinkate übergeführt. Man muß in diesem Fall das Zinkchlorid erst durch Wasser aus dem in Benzin und Alkohol gelösten Fett ausziehen, bevor man die Säurebestimmung macht. Ohne Beachtung dieses Punktes werden natürlich in sonst säurefreien, zinkchloridhaltigen Fetten durch direkte Titration mit Lauge enorme Mengen Fettsäure gefunden. Es wird sich im allgemeinen bei Prüfung von Fetten auf freie Säure immer eine vorangehende Feststellung der Basen empfehlen.

b) Gehalt an Seife. Die gesamte nach a) erhaltene Flüssigkeit wird heiß mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure behufs Zersetzung der Seife durchgeschüttelt. Die salzsaure Schicht[1]) wird abgegossen. Nach Auswaschung der Mineralsäure wird die Benzinlösung unter Zusatz von 20 ccm abs. Alkohol und Phenolphtalein titriert. Die ermittelte Säurezahl stellt die nach a) ermittelte freie Säure zuzüglich der in Form von Seife gefundenen Säure dar. Durch Abzug des nach a) erhaltenen Wertes erhält man also die als Seife vorhanden gewesene Fettsäure. Zur Berechnung des Seifengehaltes ist in dem heiß hergestellten salzsauren Auszug des Fettes die Natur der Seifenbasis (gewöhnlich Kalk) und das Molekulargewicht M der an die Basis gebundenen Fettsäure zu bestimmen.

Hierzu wird die titrierte Benzinlösung des mit Salzsäure zersetzten Fettes mit so viel Wasser versetzt, daß der Alkohol etwa 50-proz. ist, und mit 50-proz. Alkohol ausgeschüttelt. Aus der alkoholischen, durch wiederholtes Schütteln mit Petroleumäther gereinigten Seifenlösung werden in bekannter Weise die Fettsäuren abgeschieden, deren Molekulargewicht dann durch Titration bestimmt wird.

Beispiel. Ist das Molekulargewicht M der Fettsäuren 300, die Menge der in 1 g Fett als Seife enthaltenen Fettsäure, als Säurezahl berechnet, S = 30, und ist die Seifenbasis Kalk, so berechnet sich der Seifengehalt x in 100 g Fett nach der Gleichung

$$x : S = \overbrace{(40 + 2\,(M - 1))}^{\text{Kalkseife}} \times 100 : 112{,}3,$$

in welcher 40 das Atomgewicht von Calcium, und 112,3 = 2 Mol. KOH, entsprechend 1 Mol. Kalkseife, darstellt.

[1]) Diese Schicht ist bisweilen durch organische Farbstoffe, welche zum Färben des Fettes zugesetzt waren, stark rot gefärbt. In diesem Falle wird die Ausschüttelung mit Salzsäure so oft wiederholt, bis der Auszug farblos erscheint. Bei ungefärbten Fetten genügt zweimaliges Ausschütteln.

$$x : 30 = 100 \,.\, 638 : 112{,}3.$$

$x = 17{,}0$ g Kalkseife in 100 g Fett.

Für Natronseife wäre die Gleichung

$$x : S = \overbrace{(23 + M - 1)}^{\text{Natronseife}} \times 100 : 56{,}15$$

anzuwenden, in der 23 das Atomgewicht des Natriums ist.

c) Unverseiftes und unverseifbares Fett bezw. Öl (Neutralfett und Mineralöl). Aus der nach b) von Seifen befreiten Benzinlösung wird Benzin abdestilliert, Rückstand = Neutralfett + Mineralöl gewogen. Durch Bestimmung der Verseifungszahl des Rückstandes wird der Gehalt an verseifbarem Fett festgestellt (vergl. S. 128) und auf die ursprüngliche Menge konsistentes Fett umgerechnet.

Will man die Eigenschaften des von verseifbarem Fett freien Mineralöls bestimmen, so ist noch Trennung nach Spitz und Hönig (S. 128 und Holde, Schmiermittel, S. 119) erforderlich.

d) Bestimmung des Wassers. Das ältere Verfahren, nach dem eine gewogene Menge Fett, mit Alkohol verrührt, bis zum Verschwinden des Schaumes erwärmt und nach dem Erkalten gewogen wurde, gibt nur bei Abwesenheit leicht flüchtiger Ölanteile brauchbare Werte. Allgemeiner hat sich folgendes von Marcusson vorgeschlagenes Verfahren bewährt:

100 g Fett werden in einem weithalsigen, oben mit Asbest umwickelten Erlenmeyerkolben von 1 l Inhalt mit 100 ccm Toluol unter Zusatz einiger Bimssteinstückchen durch ein Sicherheitsölbad nach Baumann erhitzt. Die Destillation beginnt, falls das Fett nicht sehr geringen Wassergehalt aufweist, schon erheblich unter 100°; bei Gegenwart von 5 Proz. Wasser im Fett lag der Siedebeginn meist bei etwa 85°. Das durch einen kurzen Kühler verdichtete Destillat wird in einem 100 ccm fassenden, nach unten zu verengten Meßzylinder (s. S. 7) aufgefangen. Es trennt sich schnell in eine untere Wasser- und eine obere Toluolschicht. Nachdem die Hauptmenge des Wassers übergegangen ist, werden durch das höher siedende Toluol die letzten, noch im Erlenmeyerkolben befindlichen Wasserteilchen übergetrieben. Man destilliert, bis die Tropfen vollkommen klar übergehen. Sollten zum Schluß noch kleine Wasserbläschen im Kühler haften, so spült man mit etwas Toluol nach. Die Destillation geht auch bei Gegenwart von verhältnismäßig viel Wasser ruhig von statten. Der Wassergehalt kann an der unteren Teilung des Meßzylinders nach völliger Klärung des Destillates durch Erwärmen im Wasserbade direkt in Prozenten abgelesen werden.

Die nach diesem Verfahren ermittelten Wassergehalte lagen bei 6 konsistenten Fetten zwischen 1 und 6,3 Proz. Die Unterschiede in den Wiederholungsversuchen betragen für das gleiche Fett in der Regel

0—0,2 Proz., höchstens 0,35 Proz. Bei dem älteren Verfahren wurden die Wassermengen um 0,5—2,2 Proz., vereinzelt um noch größere Werte zu hoch gefunden.

e) Glyzerin. Das Glyzerin spielt in den konsistenten Fetten nur die Rolle eines in geringer Menge (0,5—2 Proz.) vorkommenden Nebenbestandteils, entstanden durch Verseifung des zugesetzten Fettes; es ist nur in Ausnahmefällen zu bestimmen.

Die gewöhnliche Bestimmung des Glyzerins beruht auf der Oxydation desselben durch Permanganat in alkalischer Lösung zu Oxalsäure (s. unter „Öle, Fette und Wachse") und wird bei konsistenten Fetten, wie folgt, ausgeführt:

Die nach b) durch Zersetzen von 10 g Fett mit verd. Salzsäure erhaltene salzsaure Flüssigkeit gießt man zur völligen Klärung durch ein doppeltes Filter, wäscht nach, neutralisiert mit Kalilauge und setzt noch 10 g Ätzkali in 300 ccm Wasser hinzu. Dann läßt man in der Kälte unter Umschütteln so viel einer 5-proz. Permanganatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist. Nach $^1/_2$-stündigem Stehen wird unter Vermeidung eines größeren Überschusses Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Man füllt in einem Literkolben bis zur Marke auf, filtriert 500 ccm ab, erhitzt sie zur Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds $^1/_2$ Stunde zum Kochen, läßt auf etwa 60° abkühlen und titriert die Oxalsäure unter Zusatz von Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung.

2 Mol. Permanganat entsprechen 1 Mol. Glyzerin.

f) Freier Kalk. Geringe Mengen freier Kalk finden sich, von der Herstellung herrührend, in vielen konsistenten Fetten.

Vorprobe auf freien Kalk: Einige g Fett werden mit phenolphtaleinhaltigem 80-proz. Alkohol gekocht. Rotfärbung rührt gewöhnlich von Ätzkalk her, selten von freiem Alkali.

Bestimmung: 10 g Fett werden mit 50 ccm Benzol und 5 ccm Alkohol $^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler erwärmt; das Ungelöste wird filtriert und mit heißem Benzolalkohol völlig ausgewaschen. In dem fett- und seifenfreien Rückstand wird Ätzkalk in bekannter Weise bestimmt.

g) Fremde Verunreinigungen und Zusätze. Beschwerungsmittel, wie Gips, Schwerspat, Stärkemehl, Talk, ebenso etwa zugesetzter Graphit oder Ruß, bleiben bei der unter f) beschriebenen Behandlung mit Benzolalkohol ungelöst und sind als solche nach bekannten Methoden leicht zu kennzeichnen.

In Benzolalkohol lösliche Fremdstoffe werden nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Zersetzen der Kalkseife mit verdünnter Salzsäure gemäß den Angaben auf S. 115 u. ff. ermittelt.

V. Beispiele.

a) Die Tropfpunkte der meisten Fette liegen zwischen 75 und 83°, in seltenen Fällen liegt der Tropfpunkt niedriger und selten höher. Das Fließen der Fette an der Thermometerkugel beginnt gewöhnlich 1—3°, seltener schon 5° unterhalb des Abtropfpunktes. In neuerer Zeit kommen konsistente Fette mit über 98°, sogar solche mit über 120° liegendem Tropfpunkt in den Handel.

b) Gehalt an Fettsäure ist meistens nahezu 0.

c) Gehalt an Seife bewegt sich bei den typischen konsistenten Fetten innerhalb 10 und 23 Proz., am häufigsten liegt der Seifengehalt zwischen 12 und 16 Proz.

d) Gehalt an Wasser liegt bei konsistenten Fetten gewöhnlich zwischen 2 und 6 Proz., selten unterhalb und oberhalb dieser Grenzen.

e) Gehalt an verseifbarem Neutralfett liegt in der Regel zwischen 1 und 5 Proz.

f) Mineralöl ist meistens in Mengen von 75 bis 81 Proz. vorhanden.

F. Sog. wasserlösliche oder emulgierbare Mineralöle.

Allgemeines.

Die sog. wasserlöslichen Mineralöle, welche entweder mit Wasser haltbare Emulsionen oder klare bezw. annähernd klare Lösungen bilden, haben neuerdings große Bedeutung erlangt. Sie werden hergestellt durch Auflösen der Ammoniak-, Kali- oder Natronseifen von Ölsäuren, Fettschwefelsäuren, Harzsäuren, Naphthensäuren in Mineralölen, häufig unter gleichzeitigem Zusatz von Ammoniak, Benzin oder Alkohol, in einzelnen Fällen (bei den Bolegschen Ölen D.R.P. 122451) unter gleichzeitiger Oxydation mit Luftsauerstoff. Die in Wasser klar oder fast völlig klar löslichen Öle sind als Auflösungen von Mineralölen in Seifenlösungen aufzufassen.

Verwendet werden die Öle oder deren wässerige Emulsionen bezw. Auflösungen zu Bohr-, Fräs-, Schneide- und Polierarbeiten (die bisher für den gleichen Zweck vielfach verwendeten, aber nicht so bequem zu bereitenden Seifenlösungen lassen Stahl und Gußeisen eher rosten), zum Einfetten der Wolle vor dem Verspinnen, zum Behandeln von Tuchstoffen in der Textilindustrie, zum Sprengen von Straßen behufs Bindung des Straßenstaubes u. s. w.

Prüfung der Zusammensetzung.

a) Gehalt an flüchtigen Stoffen (Wasser, Alkohol, Benzin). Man versucht, durch Destillation einer größeren Ölmenge (etwa 100 g) im Destillierkolben von wenigstens 200 ccm Inhalt die leicht flüchtigen Stoffe überzutreiben. Gelingt dies wegen zu starken Schäumens nicht, so zersetzt man die vorhandenen Seifen erst durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure aus einer Bürette, bis man mit Methylorange Rotfärbung bekommt, und destilliert alsdann über. Die Destillate fängt man im Meßzylinder auf.

Sind die Destillate noch trübe, so sind sie mit gemessenen Mengen Salzsäure eben zu neutralisieren. Man liest nach dem Stehen des im Meßzylinder aufgefangenen Destillats etwaige Benzin- und Wassermengen unter Berücksichtigung des mit der Salzsäure zugesetzten Wassers ab. Alkohol wird durch nochmaliges Fraktionieren des im unteren Teil des Meßzylinders befindlichen Destillats angereichert und kann durch die Jodoformreaktion qualitativ nachgewiesen werden.

b) Freie organische Säure. 1. Bei Abwesenheit von Ammoniak (durch den Geruch beim Erhitzen leicht kenntlich) wird die freie Säure in üblicher Weise durch Titration mit $^1/_{10}$ N. alkoholischer Natronlauge bestimmt.

2. Bei Gegenwart von Ammoniakseife sättigt die Natronlauge nicht nur die freie Säure, sondern sie zersetzt bei weiterem Zusatz auch die vorhandene Ammoniakseife. Der Farbenumschlag mit Phenolphtalein tritt also nicht nach Abbindung der freien Säure, sondern erst nach völliger Zersetzung der Ammoniakseife ein, und der Verbrauch an Alkali entspricht der vorhanden gewesenen freien Säure zuzüglich der an Ammoniak gebundenen. Um letztere zu ermitteln, bestimmt man in den bekannten Destilliervorrichtungen (geräumiger Erlenmeyerkolben mit Reitmeyerschem Aufsatz) den Ammoniakgehalt des Öles durch Erhitzen von 20 bis 30 g Öl mit konzentrierter Natronlauge, Auffangen des übergehenden Ammoniaks in $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure und Zurücktitrieren der letzteren mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge.

Sind außer Ammoniak keine anderen Basen zugegen, so läßt sich das Ammoniak auch durch einfache Titration einer wässerigen Emulsion des Öles mit $^1/_2$ N.-Salzsäure bei Gegenwart von Methylorange bestimmen. Die der gefundenen Ammoniakmenge entsprechende Säure, berechnet als Säurezahl, zieht man von dem durch direkte Titration des Öles gefundenen, ebenso berechneten Säuregehalt ab. Die Differenz ist freie Säure.

c) Unverseifte Neutralstoffe werden aus dem mit Benzin und $^1/_{10}$ N. alkoholischer Natronlauge (Alkohol 50-proz.) geschüttelten Öl nach

Spitz und Hönig (S. 128) quantitativ ausgezogen. Das in der Benzinlösung verbleibende Neutralöl wird in üblicher Weise (S. 127—130) auf Menge und Art von vorhandenem fetten Öl, Mineralöl, Harzöl u. s. w. geprüft.

d) Seifengehalt.

1. Den Seifengehalt der wasserlöslichen Öle kann man, wenn nur gewöhnliche einbasische Fett- oder Naphthensäuren und nicht Fettschwefelsäuren oder oxydierte Harzsäuren (Bolegsche Öle) als Grundlage der die Wasserlöslichkeit bedingenden Seifen dienen, ähnlich wie unter Mineralschmierölen und konsistenten Fetten (S. 126 und 144) beschrieben, ermitteln. Zu diesem Zweck werden die gewogenen Gesamtfettsäuren, welche aus dem nach c) erhaltenen alkalischen Auszug nach Zersetzung mit Mineralsäure in üblicher Weise gewonnen werden und die Summen der ursprünglich im freien Zustand und an Alkali gebunden gewesenen Fettsäuren darstellen, titriert; man muß von diesem Gesamtbetrag den nach b) ermittelten Gehalt an freier Säure abziehen und nach der Formel

$$x : S = \overbrace{100\,(23 + M - 1)}^{\text{Natronseife}} : 56{,}15$$

den Seifengehalt berechnen. Sofern neben Alkaliseife Ammoniakseife vorhanden ist, welche gleichfalls nach b) bestimmt wurde, ist diese natürlich mit zu berücksichtigen.

2. Bei Gegenwart von Fettschwefelsäuren oder oxydierten Harzsäuren als Seifengrundlage läßt die bloße Titration nach d1 nicht die Menge des ursprünglich in den Seifen dieser Säuren gebunden gewesenen Alkalis bestimmt erkennen, weil jene Säuren Alkali doppelt, nämlich in der Carboxyl- und in der Sulfogruppe zu binden vermögen und die in den Bolegschen Ölen sich findenden oxydierten Harzsäuren auch erheblich mehr Alkali aufnehmen, als einer 1-basischen oder 1-atomigen Säure entspricht. Man muß in diesem Fall neben der Menge der an Alkali im ursprünglichen Öl gebunden gewesenen Fettsäure F_s, die sich aus der Differenz der nach d1 ermittelten Gesamtfettsäure und der ursprünglich vorhanden gewesenen freien Fettsäure ergibt, das gesamte an Fettsäure gebundene Alkali A durch Veraschung und Umrechnung der erhaltenen Karbonate auf das Metall berechnen. Aus diesem wird alsdann durch Addition von A zu F_s die ursprünglich vorhanden gewesene Seifenmenge berechnet.

Beispiel für d2:

Die als freie Fettsäure vorhanden gewesene Säure F_f entspreche einer Säurezahl $S = 10$.

Die freien und an Basen gebunden gewesenen Fettsäuren, welche nach c abgeschieden worden waren, und insgesamt 15 g wiegen, entsprechen zusammen einer Säurezahl $S_1 = 30$.

Dann entfallen auf die freie Säure $\frac{15 \cdot 10}{30} = 5$ g und auf F_s mithin 10 g.

Sind ferner 2 g Alkali, als Metall berechnet, gefunden worden, so sind etwa $10 + 2$ g $= 12$ g Seife vorhanden gewesen.

Um sich darüber zu entscheiden, ob man das einfachere titrimetrische Verfahren d_1 oder das etwas kompliziertere gewichtsanalytische Verfahren d_2 anwendet, ist es natürlich erforderlich, die abgeschiedenen Fettsäuren als Ölsäure, Harzsäure oder Fettschwefelsäure vor Ausführung des einen oder anderen Verfahrens zu kennzeichnen.

Hierbei ist zu beachten, daß Ölsäure flüssig ist, spez. Gew. < 1, Jodzahl 90 und Molekulargewicht 282 hat.

Fettschwefelsäuren haben hohen Schwefelgehalt, scheiden sich, sofern sie in größerer Menge vorhanden sind, beim Ansäuern ihrer Lösung mit Mineralsäuren als schwere Öle am Boden ab und bilden für sich ohne Basenzusatz haltbare Emulsionen.

Harzsäuren sind harzartig zähe oder sehr dickflüssig klebrig und haben spez. Gew. > 1.

In einem mit Wasser emulgierbaren, sog. wasserlöslichen, in Wirklichkeit aber nicht völlig löslichen Öl, welches als Bohröl benutzt wurde, wurden 78 Proz. Mineralschmieröl (hell), 9,8 Proz. Gesamtfettsäure, hiervon 9,1 Proz. an Basen gebunden und 0,8 Proz. freie Fettsäure, sowie 11,1 Proz. unter 100° siedende Bestandteile (Benzin und Alkohol) gefunden.

Öle, Fette und Wachse.

Von

Dr. J. Lewkowitsch.

Systematik der Öle, Fette und Wachse.

Die Öle, Fette und Wachse, welche das Rohmaterial der Fett- und Ölindustrieen bilden, finden sich in den Pflanzen und Tieren fertig gebildet vor. Chemisch unterscheiden sich die Öle und Fette von den Wachsen dadurch, daß erstere Glyzerinester der Fettsäuren darstellen, während letztere als Fettsäureester einwertiger Alkohole anzusehen sind. Hiernach ist es leicht, auf chemischem Wege Öle und Fette von Wachsen und zwar durch den Nachweis von Glyzerin zu unterscheiden. In der Natur kommen anscheinend nur die Triglyzeride vor; die Mono- und Diglyzeride treten als Produkte einer sekundären Reaktion, die wir als eine natürliche Hydrolyse ansehen können, auf. Uns interessieren hier nur die Triglyzeride. Da die natürlichen Öle und Fette ein kompliziertes Gewirr der verschiedensten Triglyzeride darstellen, und zwar nicht nur der einfachen Triglyzeride — die also nur die Radikale einer einzigen Fettsäure enthalten —, sondern auch der gemischten Triglyzeride, in welchen die Säureradikale verschiedener Fettsäuren an einen Glyzerinrest gebunden sind, so ist an eine erschöpfende Analyse, wie sie etwa in der Mineralanalyse angewendet wird, nicht zu denken. Dies ist aber auch nicht erforderlich, da wir bei Zugrundelegung eines systematischen Untersuchungsganges in den meisten Fällen im stande sind, ein gegebenes Öl, Fett oder Wachs zu identifizieren und festzustellen, was in der technischen Analyse von größter Wichtigkeit ist, ob die Probe rein oder verfälscht ist.

Es ist auch möglich, mit Hilfe der unten beschriebenen Methoden ein Gemisch von zwei oder mehreren Ölen und Fetten zu identifizieren und annähernd die Mengenverhältnisse der einzelnen Öle und Fette festzustellen. Je größer die Anzahl der Komponenten eines Gemisches ist, um so schwieriger wird natürlich die Untersuchung. Wenn man jedoch

auf streng logischer Basis vorgeht und die unten beschriebenen Methoden in geeigneter Weise kombiniert, ist es in vielen Fällen möglich, mit einer für technische Zwecke hinreichenden Genauigkeit die Zusammensetzung eines anfänglich unentwirrbar erscheinenden Gemisches zu ermitteln.

Da sämtlichen Ölen und Fetten als gemeinsamer Bestandteil das Glyzerin zukommt, so kann eine Verschiedenheit der einzelnen Glyzeride nur auf einer Verschiedenheit der Fettsäuren beruhen, wenn wir vorläufig von den feineren, bisher noch unerforschten Unterschieden absehen, die durch die Isomerieverhältnisse der gemischten Glyzeride bedingt werden. Hieraus folgt, daß neben der Prüfung der Öle und Fette selbst die Untersuchung der Fettsäuren eine wichtige Rolle spielen muß.

Bei den Wachsen, deren alkoholischer Bestandteil, im Gegensatz zu Glyzerin, im Wasser unlöslich ist, hat die Untersuchung des alkoholischen Anteiles erhöhte Wichtigkeit. In der Praxis wird der alkoholische Bestandteil mit dem Namen „Unverseifbares" bezeichnet, obwohl dieser Ausdruck — im Gegensatz zu Verseifbarem — nicht nur die Alkohole, sondern auch nicht verseifbare Öle, wie Mineralöle, Harzöle, Teeröle, einschließt. Streng genommen sind nur die Fettsäuren selbst völlig verseifbar, d. h. überführbar in Seifen. Da aber Glyzerin, welches an sich „unverseifbar" ist, in Wasser löslich ist (im Gegensatz zu den Alkoholen der Wachse und zu den Mineralölen etc.), werden im technischen Sinne auch die Glyzeride selbst als vollständig verseifbar bezeichnet.

Eine sachgemäße Untersuchung wird sich daher zunächst auf die Öle, Fette und Wachse selbst, dann auf die Untersuchung der Fettsäuren und schließlich auf die Prüfung des Unverseifbaren erstrecken.

Untersuchung der Öle, Fette und Wachse.

Die Untersuchung der natürlichen Öle und Fette wird mittels physikalischer und chemischer Methoden ausgeführt.

A. Physikalische Methoden.

Vorläufige Anhaltspunkte gewähren die Farbe, die Konsistenz und auch der Geruch und Geschmack. Die Farbe gibt besonders bei den festen Fetten eine Andeutung für die vorläufige Erkennung einiger Individuen, wie z. B. von Palmöl und Sheabutter. Die Konsistenz bei gewöhnlicher Temperatur verhilft zu einer raschen Beurteilung, ob eine Probe zu den flüssigen Fetten (Ölen) oder festen Fetten

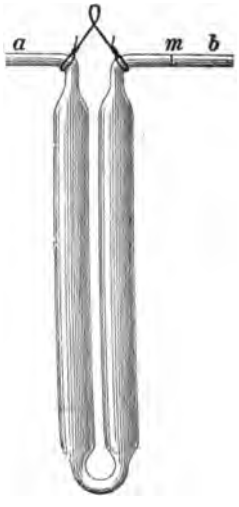
gehört. Geruch und Geschmack geben nur dem Geübten geeignete Fingerzeige; sie erfordern allerdings eine Erfahrung, die dem Handelschemiker nicht immer zur Verfügung steht, deren Erwerbung aber nicht dringend genug angeraten werden kann.

Von größerer Wichtigkeit sind die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Schmelz- und Erstarrungspunktes (namentlich der Fettsäuren) und des Brechungsexponenten. Nur untergeordnetere Bedeutung haben die Bestimmung der Viskosität, des optischen Drehungsvermögens und die Löslichkeitsbestimmung.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Das spezifische Gewicht der flüssigen Öle und Wachse wird mittels Aräometers, Pyknometers oder der hydrostatischen Wage bestimmt. Es ist ratsam, die Bestimmung bei der Normaltemperatur von 15° C. (oder, wie es zumeist in England und Amerika geschieht, bei 15,5° [= 60° F.]) auszuführen, da die meisten der in der Literatur verzeichneten Beobachtungen bei dieser Temperatur gemacht worden sind und somit als Vergleichsmaterial herangezogen werden können. Ist es jedoch unmöglich, bei dieser Temperatur die Bestimmung auszuführen, so bringt man für je 1° eine Korrektur von ± 0,00064 an. Häufig wird die Bestimmung bei höheren Temperaturen ausgeführt, z. B. bei dem Siedepunkte des Wassers. In solchen Fällen benütze man das Sprengelsche Pyknometer (Fig. 54). Man füllt das Sprengelsche Rohr mit dem Fette, indem man das Ansatzrohr *b* in das Öl taucht und mittels eines an *a* angesetzten Gummischlauches einsaugt. Man hängt dann das Rohr so tief als möglich in ein mit Wasser gefülltes Becherglas ein, das über der Flamme zum Sieden erhitzt wird. Das Öl dehnt sich im Sprengelschen Rohr in der Richtung des geringsten Widerstandes nach *a* aus, so daß das Seitenröhrchen *a* immer voll bleibt. Befindet sich der Flüssigkeitsmeniskus jenseits *m*, so nimmt man den Überschuß mittels eines Filtrierpapierröllchens bei *a* ab. Ist etwa zu wenig Öl in dem Rohre, so bringt man einen Tropfen des Fettes mittels eines Glasstabes an *a*, wodurch etwas Flüssigkeit in das Rohr durch Kapillarattraktion eingesaugt wird. Das spezifische Gewicht der Substanz bezieht man auf Wasser von der gleichen Temperatur; hierzu wiederholt man den Ver-

Fig. 54.



such mit Wasser. Jedenfalls ist aber bei allen spezifischen Gewichtsbestimmungen genau anzugeben, auf welche Wassertemperatur sich das spezifische Gewicht bezieht.

Bei festen Fetten wird gewöhnlich das spezifische Gewicht bei 100° in der eben beschriebenen Weise bestimmt. Bei Bienenwachs verfährt man meistens in folgender Weise: Man schmilzt das Wachs auf einem Uhrglase (auf dem Wasserbade), läßt allmählich erstarren und schneidet kleine Stücke aus der Masse heraus. Diese werden mit einem nassen Pinsel behufs Entfernung von Luftblasen abgestrichen und sorgfältig mittels einer Pinzette in verdünnten Alkohol gebracht, der durch Zusatz von Wasser oder Alkohol, je nach Erfordernis, auf eine solche Dichte gebracht wird, daß die Wachsstücke gerade darin schwimmen. Man filtriert den Alkohol ab und bestimmt sein spezifisches Gewicht, welches nun das spezifische Gewicht des Wachses ist.

Im allgemeinen läßt sich aus der spezifischen Gewichtsbestimmung geringe Information über die Natur einer vorliegenden Probe gewinnen. Man ist jedoch im stande, einerseits die flüssigen Wachse an ihrem niedrigen spezifischen Gewichte und andererseits Rizinusöl an seinem hohen spezifischen Gewichte zu erkennen. Die spezifische Gewichtszahl liefert auch häufig Fingerzeige für das Vorliegen einer Verfälschung oder dient als Bestätigung von Schlüssen, die aus den unten zu beschreibenden Methoden hergeleitet werden können. In den unten (S. 196 ff.) folgenden Tabellen finden sich die spezifischen Gewichte der am häufigsten vorkommenden Öle, Fette und Wachse verzeichnet.

2. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes.

Die Fette und Wachse haben keinen scharfen Schmelzpunkt, wie er bei reinen chemischen Substanzen im Kapillarrohr beobachtet wird. Daher schmelzen auch die Fette, wenn man sie in der üblichen Weise im Kapillarrohr untersucht, innerhalb mehrerer Grade, indem zunächst ein Erweichen eintritt, dann ein Schmelzen am Rande, wobei die Substanz durchscheinend wird, bis sie zuletzt vollständig geschmolzen erscheint. Infolgedessen herrscht eine gewisse Unsicherheit darüber, welche Temperatur als Schmelzpunkt anzunehmen ist. Einige Chemiker bezeichnen als Schmelzpunkt diejenige Temperatur, bei welcher das Fett erweicht, so daß es durch den hydrostatischen Druck des Wassers in die Höhe getrieben wird, wenn es in einem beiderseits offenen Röhrchen in Wasser eingesenkt wird. Andere wieder betrachten diejenige Temperatur als Schmelzpunkt, bei welcher das Fett so weit erweicht ist, daß es von einer in das zuvor geschmolzene Fett eingetauchten Quecksilberthermometerkugel gerade abtropft. Da im Handel verschiedene

Methoden noch gebräuchlich sind, ist es durchaus erforderlich, stets anzugeben, nach welcher Methode die Schmelzpunktsbestimmung ausgeführt worden ist.

Es muß ferner noch beachtet werden, daß eine frisch geschmolzene Probe nicht den richtigen Schmelzpunkt anzeigt und daß es durchaus erforderlich ist, eine Probe 24 Stunden nach dem Schmelzen ruhen zu lassen, ehe der Schmelzpunkt bestimmt wird.

Die folgenden Methoden sind noch bei Kontraktabschlüssen im Gebrauch:

Die Pohlsche Methode besteht darin, daß man die Kugel eines Thermometers in die geschmolzene Substanz eintaucht, so daß sie einen dünnen Überzug auf dem Glase bildet. Das Thermometer wird alsdann nach 1—2 Tagen in einem weiten Reagensglase mittels eines Korkens so befestigt, daß die Kugel 1,25 cm vom Boden absteht. Das Reagensglas wird in einem Wasserbade erhitzt und diejenige Temperatur als Schmelzpunkt angesehen, bei welcher sich ein Tropfen unten am Thermometer ansammelt.

Eine bessere Methode ist die von Redwood eingeführte, die in der folgenden Form bei genügend festen Fetten gute Resultate gibt. Man bringt ein etwas größeres Stück des nicht kurz zuvor geschmolzenen Fettes auf die Oberfläche blanken Quecksilbers, welches in einer Schale über einem Becherglase langsam erwärmt wird. Diejenige Temperatur, bei welcher das Fett sich auf der Quecksilberoberfläche ausbreitet, wird als der Schmelzpunkt angesehen.

Die Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarrohr wird häufig angewandt. Da in diesem die oben erwähnten Erscheinungen des Erweichens, Durchscheinendwerdens und schließlichen Schmelzens deutlich wahrnehmbar sind, so wird gewöhnlich der Anfangspunkt und Endpunkt des Schmelzens angegeben.

Die Schmelzpunktsbestimmung ist nur von Bedeutung bei „Winterölen“ und Schokoladefetten.

Von viel größerer Bedeutung ist der Erstarrungspunkt der Fettsäuren oder, wie er im Handel genannt wird, der „Titer“. Hierzu müssen zunächst die Fettsäuren dargestellt und nach der im nächsten Kapitel (vergl. S. 226) ausführlich zu beschreibenden Methode untersucht werden.

3. Bestimmung des Brechungsvermögens.

Die Bestimmung des Brechungsvermögens, welches durch die Einführung des Oleorefraktometers von Amagat u. Jean, und besonders durch die Konstruktion des Zeißschen Butterrefraktometers außerordentlich erleichtert worden ist, bildet eine der einfachsten und wich-

tigsten Vorproben bei der Untersuchung der Öle und Fette, namentlich aber bei der Untersuchung des Butterfettes und des Schweineschmalzes. Den unberechtigten Einwänden älterer Beobachter gegen die Zuverlässigkeit der refraktometrischen Methode ist dank der leichten und raschen Ausführbarkeit der Untersuchung mittels des Butterrefraktometers, wie viele Veröffentlichungen beweisen, eine Überschätzung gefolgt, vor welcher hier ausdrücklich gewarnt werden muß. Namentlich sind vielfach bei der Untersuchung des Butterfettes Schlüsse gezogen worden, welche einer Berechtigung entbehren. Mittels eines Blickes durch das Instrument ist man im stande, zu entscheiden, ob ein Butterfett eine grobe Verfälschung erlitten hat. Wenn jedoch nur wenig abweichende Zahlen oder selbst sogenannte „Normalzahlen" erhalten werden, so ist dies noch kein Beweis für die Reinheit eines Butterfettes, denn es lassen sich leicht Gemische von Margarine und Kokosnußöl herstellen, die den Brechungsexponenten eines normalen Butterfettes zeigen. Selbst wenn außerhalb der Normalzahlen fallende Werte erhalten werden, so liegt hierin noch nicht der Beweis für eine Verfälschung, da an sogenannten abnormen Buttersorten leicht refraktometrische Zahlen erhalten werden, die von den Normen beträchtlich abweichen. Es ist daher der refraktometrischen Beobachtung nur der Wert einer — allerdings sehr wichtigen — Vorprobe zuzumessen. Es wäre völlig falsch, auf Grund dieser Methode allein Öle und Fette identifizieren zu wollen.

Im allgemeinen besteht eine gewisse Korrelation zwischen den Brechungsexponenten und der Jodzahl, wie aus den S. 196 ff. gegebenen Tabellen, in welcher die refraktometrischen Konstanten der wichtigsten Öle und Fette zusammengestellt sind, ersichtlich ist.

Die Beschreibung des Butterrefraktometers in der jetzt üblichen Form und des Arbeitens mit demselben sei nach den „Offiziellen Bestimmungen über die chemische Untersuchung von Butter, Margarinefett, Schweineschmalz etc." ausführlich wiedergegeben.

„Die wesentlichen Teile des Butterrefraktometers sind zwei Glasprismen, die in den zwei Metallgehäusen *A* und *B* enthalten sind. Je eine Fläche der beiden Glasprismen liegt frei. Das Gehäuse *B* ist um die Achse *C* drehbar, so daß die beiden freien Glasflächen der Prismen aufeinander gelegt und voneinander entfernt werden können. Die beiden Metallgehäuse sind hohl; läßt man warmes Wasser hindurchfließen, so werden die Glasprismen erwärmt. An das innere Gehäuse ist eine Metallhülse für ein Thermometer *M* angesetzt, dessen Quecksilbergefäß bis in das Gehäuse reicht. *K* ist ein Fernrohr, in dem eine von 0 bis 100 eingeteilte Skala angebracht ist; *J* ist ein Quecksilberspiegel, mit Hilfe dessen die Prismen und die Skala beleuchtet werden.

Zur Erzeugung des für die Butterprüfung erforderlichen warmen Wassers kann die in Fig. 56 gezeichnete Heizvorrichtung dienen. Der einfache Heizkessel ist mit einem gewöhnlichen Thermometer T_1 und einem sogenannten Thermoregulator S_1 mit Gasbrenner B_1 versehen. Der Rohrstutzen A_1 steht durch einen Gummischlauch mit einem $^1/_2$ bis 1 m höher stehenden Gefäße C_1 mit kaltem Wasser (z. B. einer Glasflasche) in Verbindung; der Gummischlauch trägt einen Schraubenquetschhahn E_1. Vor Anheizung des Kessels läßt man ihn durch Öffnen des Quetschhahns E_1 voll Wasser fließen, schließt dann den Quetschhahn, verbindet das Schlauchstück G_1 mit der Gasleitung und entzündet die Flamme bei B_1. Durch Drehen an der Schraube P_1 reguliert man den Gaszufluß zu dem Brenner B_1 ein- für allemal in der Weise, daß die Temperatur des Wassers in dem Kessel 40 bis 45° C. beträgt. An Stelle der hier beschriebenen Heizvorrichtung können auch andere Einrichtungen verwendet werden, welche eine möglichst gleichbleibende Temperatur des Heizwassers gewährleisten. Falls eine Gasleitung nicht zur Verfügung steht, behilft man sich in der Weise, daß man das hochstehende Gefäß C_1 mit Wasser von etwa 45° füllt, dasselbe durch einen Schlauch unmittelbar mit dem Schlauchstücke D des Refraktometers verbindet und das warme Wasser durch das Prismengehäuse fließen läßt. Wenn die Temperatur des Wassers in dem hochstehenden Gefäße C_1 bis auf 40° gesunken ist, muß es wieder auf die Temperatur von 45° gebracht werden.

Dem Refraktometer werden zwei Thermometer beigegeben; das eine ist ein gewöhnliches, die Wärmegrade anzeigendes Thermometer, das andere hat eine besondere, eigens für die Prüfung von Butter bezw. von Schweineschmalz eingerichtete Einteilung. An Stelle der Wärmegrade sind auf letzterem diejenigen höchsten Refraktometerzahlen aufgezeichnet, welche normales Butterfett bezw. Schweineschmalz erfahrungsgemäß bei den betreffenden Temperaturen zeigt. Da die Refraktometerzahlen der Fette bei steigender Temperatur kleiner werden, so nehmen die Gradzahlen des besonderen Thermometers, im Gegensatze zu den gewöhnlichen Thermometern, von oben nach unten zu.

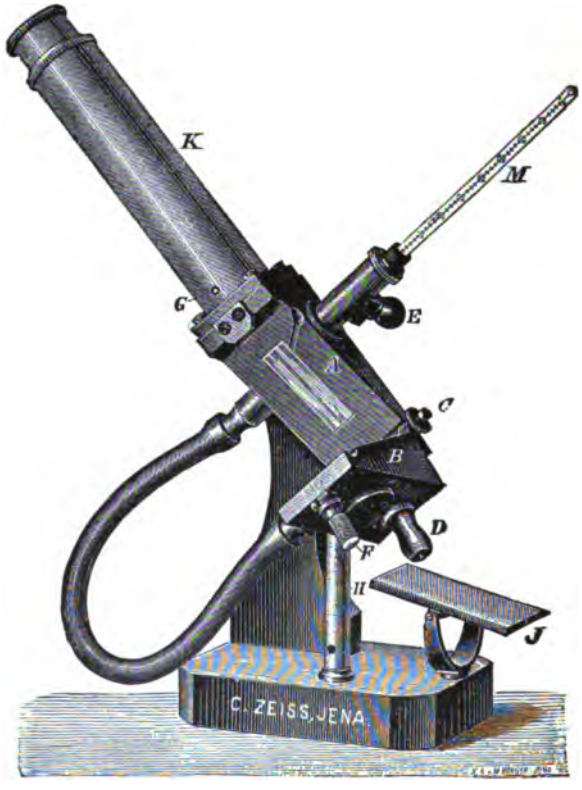
a) Aufstellung des Refraktometers in Verbindung mit der Heizvorrichtung.

Man hebt das Instrument aus dem zugehörigen Kasten heraus, wobei man nicht das Fernrohr, sondern die Fußplatte anfaßt, und stellt es so auf, daß man bequem in das Fernrohr hineinschauen kann. Zur Beleuchtung dient das durch das Fenster einfallende Tageslicht oder das Licht einer Lampe.

Man verbindet das an dem Prismengehäuse des Refraktometers (Fig. 55) angebrachte Schlauchstück mit dem Rohrstutzen D_1 des Heiz-

kessels; gleichzeitig schiebt man über das an der Metallhülse des Refraktometers angebrachte Schlauchstück einen Gummischlauch, den man zu einem tiefer stehenden leeren Gefäß oder einem Wasserablaufbecken leitet. Man öffnet hierauf den Schraubenquetschhahn E_1 und läßt aus dem Gefäße C_1 (Fig. 56) Wasser in den Heizkessel fließen.

Fig. 55.



Dadurch wird warmes Wasser durch den Rohrstutzen und mittels des Gummischlauchs durch das Schlauchstück D in das Prismengehäuse B, von hier aus durch den in der Fig. 55 gezeichneten Schlauch nach dem Prismengehäuse gedrängt und fließt durch die Metallhülse des Thermometers, den Stutzen und den daran angebrachten Schlauch ab. Die beiden Glasprismen und das Quecksilbergefäß des Thermometers werden durch das warme Wasser erwärmt.

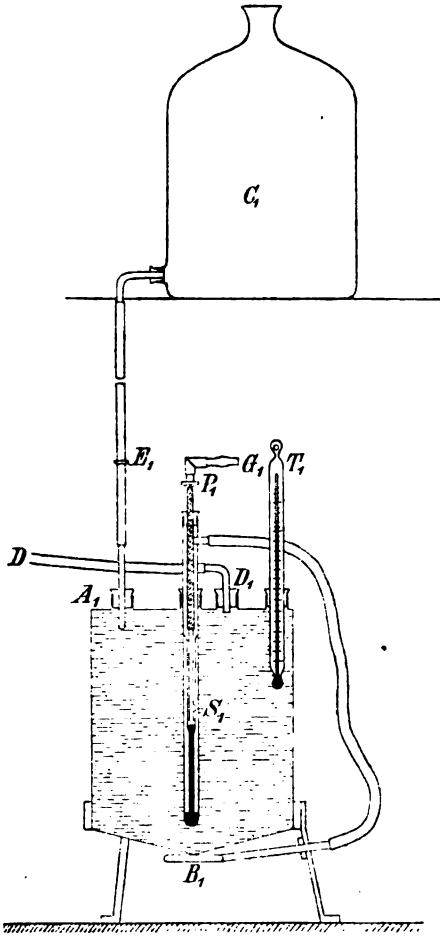
Durch geeignete Stellung des Quetschhahns regelt man den Wasserzufluß zu dem Heizkessel so, daß das aus E austretende Wasser

nur in schwachem Strahle ausfließt und daß bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers dieses möglichst nahe eine Temperatur von 40° anzeigt.

b) Aufbringen des Öles oder Fettes auf die Prismenfläche und Ablesung der Refraktometerzahl.

Man öffnet das Prismengehäuse des Refraktometers, indem man den Stift *F* (Fig. 55) etwa eine halbe Umdrehung nach rechts dreht, bis Anschlag erfolgt; dann läßt sich die eine Hälfte des Gehäuses zur Seite legen. Die Stütze *H* hält *B* in der in Abbildung 55 dargestellten Lage fest. Man richtet das Instrument mit der linken Hand so weit auf, daß die freiliegende Fläche des Glasprismas *B* annähernd horizontal liegt, bringt mit Hilfe eines kleinen Glasstabs drei Tropfen des filtrierten Öles (oder Butterfetts etc.) auf die Prismenfläche, verteilt das geschmolzene Fett mit dem Glasstäbchen so, daß die ganze Glasfläche davon benetzt ist, und schließt dann das Prismengehäuse wieder. Man drückt zu dem Zwecke den Teil *B* an *A* an und führt den Stift durch Drehung nach links wieder in seine anfängliche Lage zurück; dadurch wird der Teil *B* am Zurückfallen verhindert und zugleich ein dichtes Aufeinanderliegen der beiden Prismenflächen bewirkt. Das Instrument stellt man dann wieder auf seine Bodenplatte und gibt dem Spiegel eine solche Stellung, daß die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Teile des Gesichtsfeldes deutlich zu sehen ist, wobei nötigenfalls der ganze Apparat etwas verschoben oder gedreht werden muß. Ferner stellt man den oberen ausziehbaren Teil des Fernrohrs so ein, daß man die Skala scharf sieht.

Fig. 56.



Nach dem Aufbringen des geschmolzenen Fettes auf die Prismenfläche wartet man etwa 3 Minuten und liest dann in dem Fernrohr ab, an welchem Teilstriche der Skala die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Teile des Gesichtsfeldes liegt; liegt sie zwischen zwei Teilstrichen, so werden die Bruchteile durch Abschätzen ermittelt. Sofort hinterher liest man das Thermometer ab.

1. Bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers sind die abgelesenen Refraktometerzahlen in der Weise auf die Normaltemperatur von 40° umzurechnen, daß für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer über 40° zeigt, 0,55 Teilstriche zu der abgelesenen Refraktometerzahl zuzuzählen sind, während für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer unter 40° zeigt, 0,55 Teilstriche von der abgelesenen Refraktometerzahl abzuziehen sind.

2. Bei Verwendung des Thermometers mit besonderer Einteilung zieht man die an dem Thermometer abgelesene Refraktometerzahl ab und gibt den Unterschied mit dem zugehörigen Vorzeichen an. Wurde z. B. im Fernrohre die Refraktometerzahl 44,5, am Thermometer aber 46,7° abgelesen, so ist die Refraktometerdifferenz des Fettes $44{,}5 - 46{,}7 = -2{,}2$.

c) Reinigung des Refraktometers.

Nach jedem Versuche müssen die Oberflächen der Prismen und deren Metallfassungen sorgfältig von dem Fette gereinigt werden. Dies geschieht durch Abreiben mit weicher Leinwand oder weichem Filtrierpapier, wenn nötig, unter Benutzung von etwas Äther.

d) Prüfung der Refraktometerskala auf richtige Einstellung.

Vor dem erstmaligen Gebrauch und späterhin von Zeit zu Zeit ist das Refraktometer daraufhin zu prüfen, ob nicht eine Verschiebung der Skala stattgefunden hat. Hierzu bedient man sich der dem Apparate beigegebenen Normalflüssigkeit[1]). Man schraubt das zu dem Refraktometer gehörige gewöhnliche Thermometer auf, läßt Wasser von Zimmertemperatur durch das Prismengehäuse fließen (man heizt also in diesem Falle die Heizvorrichtung nicht an), bestimmt in der vorher beschriebenen Weise die Refraktometerzahl der Normalflüssigkeit und liest gleichzeitig den Stand des Thermometers ab. Wenn die Skala richtig eingestellt ist, muß die Normalflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen folgende Refraktometerzahlen zeigen:

---

[1]) Diese ist von der Firma Carl Zeiß in Jena zu beziehen.

Bei einer Temperatur von	Skalenteile	Bei einer Temperatur von	Skalenteile
25° C.	71,2	16° C.	76,7
24° -	71,8	15° -	77,3
23° -	72,4	14° -	77,9
22° -	73,0	13° -	78,6
21° -	73,6	12° -	79,2
20° -	74,3	11° -	79,8
19° -	74,9	10° -	80,4
18° -	75,5	9° -	81,0
17° -	76,1	8° -	81,6

Weicht die Refraktometerzahl bei der Versuchstemperatur von der in der Tabelle angegebenen Zahl ab, so ist die Skala bei der seitlichen kleinen Öffnung mit Hilfe des dem Instrumente beigegebenen Uhrschlüssels wieder richtig einzustellen."

Die Skalenteile des Refraktometers entsprechen folgenden Brechungsexponenten:

Skalenteile	Brechungsexponent	Differenz
0	1,4220	
10	1,4300	0,0080
20	1,4377	0,0077
30	1,4452	0,0075
40	1,4524	0,0072
50	1,4593	0,0069
60	1,4659	0,0066
70	1,4723	0,0064
80	1,4783	0,0060
90	1,4840	0,0057
100	1,4895	0,0055

Die dazwischen liegenden Werte sind durch Interpolation leicht zu berechnen.

4. Die Bestimmung der Viskosität

wird in einem der bekannten Viskosimeter ausgeführt, und zwar ist in Deutschland das Englersche Viskosimeter allgemein eingeführt, während in England der Redwoodsche und in Amerika der Sayboltsche Apparat im Gebrauch sind. Betreffs der Beschreibung dieser Apparate und der Ausführung der Bestimmungen vergl. S. 92 ff. Von Wichtigkeit ist diese Bestimmung nur bei denjenigen Ölen, die zu Schmierzwecken dienen, wie z. B. Rüböle, geblasene Öle.

5. Löslichkeitsbestimmungen

sind von nur untergeordneter Bedeutung, da fast sämtliche Fette in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Nur Rizinusöl bildet eine Ausnahme infolge seiner Löslichkeit in Alkohol und seiner Schwerlöslichkeit in Petroleumkohlenwasserstoffen. Diese Ausnahmestellung kann zur Identifizierung des Rizinusöles und zur Unterscheidung desselben von anderen Ölen herangezogen werden.

6. Das optische Drehungsvermögen

wird in der Handelsanalyse nur selten bestimmt. Tatsächlich dürfte es gegenwärtig nur zur Identifizierung von Stillingiaöl und Chaumugraöl benutzt werden, sowie auch zur Bestätigung des Vorhandenseins von Harzölen in fetten Ölen.

B. Chemische Methoden.

Die hauptsächlichsten chemischen Methoden, die in der technischen Analyse angewendet werden, bezwecken die Ermittelung gewisser Zahlenwerte, die von der Natur der in den Ölen und Fetten sowie auch in Wachsen vorkommenden Fettsäuren abhängen. Da diese Zahlen ein Maß der vorhandenen Mengen einzelner Fettsäuren oder Fettsäuregruppen bieten, ohne jedoch ihre absolute Menge anzugeben, so sind diese Methoden mit dem passenden Namen quantitative Reaktionen belegt worden.

Außer diesen quantitativen Reaktionen besitzen wir noch eine Anzahl von Prüfungsmethoden, die ich unter dem Namen „qualitative Methoden“ zusammenfasse.

I. Quantitative Methoden.

Die Zahlenwerte, die mittels der quantitativen Methoden ermittelt werden, teile ich in zwei Klassen ein[1]).

a) Konstanten, d. h. diejenigen Zahlen, die für die Natur eines Öles, Fettes oder Wachses charakteristisch sind und daher zur Identifizierung einer gegebenen Probe dienen.

b) Variabele, d. h. diejenigen Zahlen, welche ein Mittel liefern, die Qualität eines Produktes zu beurteilen, da diese Zahlen von der Art der Reinigung des Rohproduktes, dem Alter, der Ranzidität und anderen Umständen abhängen.

---

[1]) Vgl. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Braunschweig 1905. Bd. I, S. 244.

Eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Klassen nimmt die Acetylzahl ein, indem sie bald als Konstante, bald als Variabele anzusehen ist.

a) Konstanten.

Die folgenden Konstanten, in der Reihenfolge ihrer Wichtigkeit aufgezählt, werden hier betrachtet werden.

1. Die Verseifungszahl.
2. Die Jodzahl.
3. Die Reichertsche (Reichert-Meißlsche, Reichert-Wollnysche) Zahl.
4. Die Hehnersche Zahl.

1. Bestimmung der Verseifungszahl.

Die Verseifungszahl (Köttstorferzahl) gibt die Anzahl von Milligrammen Kalihydrat an, welche für die Verseifung von 1 g Fett oder Wachs erforderlich ist.

Die Verseifungszahl wird in der folgenden Weise bestimmt: Man wägt in einem 150—200 ccm fassenden Kolben aus gutem Glase 1,5—2,0 g des filtrierten Fettes oder Wachses ab und setzt 25 ccm einer annähernd halbnormalen alkoholischen Kalilauge zu. Die Lauge wird am besten mittels einer Vollpipette abgemessen, welche man stets, sowohl beim wirklichen Versuche als auch beim blinden Versuche, in gleicher Weise auslaufen läßt. Man verbindet den Kolben mit einem Kühlrohr oder einem Rückflußkühler und erwärmt auf dem kochenden Wasserbade oder über einem kleinen Flämmchen, so daß der Alkohol in leichtes Sieden gerät. Von Zeit zu Zeit schwenkt man den Kolbeninhalt um, solange noch am Boden eine Ölschicht bemerkbar ist. Nach einer halben Stunde ist in den weitaus meisten Fällen die Verseifung beendet; nur bei den Wachsen (s. Seite 236) ist es erforderlich, mindestens eine Stunde lang über der freien Flamme zu kochen. (Je stärker der Alkohol, der zur Darstellung der alkoholischen Kalilauge benutzt wurde, ist, desto rascher findet die Verseifung statt. Es ist nicht ratsam, schwächeren Alkohol als 96-proz. zu verwenden.) Alsdann wird 1 ccm einer einprozentigen alkoholischen Phenolphtaleinlösung zugesetzt und der Überschuß des Kalis mit halbnormaler Salzsäurelösung zurücktitriert. Gleichzeitig stellt man einen blinden Versuch in genau derselben Weise mit 25 ccm der alkoholischen Kalilösung an. Die Differenz der in den beiden Versuchen verbrauchten Säure entspricht der von den Fettsäuren gebundenen Menge Kalihydrats.

Beispiel.

1,6775 g Schweinefett wurden mit 25 ccm einer alkoholischen Kalilauge verseift, welche 24,6 ccm halbnormaler Salzsäure entsprachen. Zum Zurücktitrieren

wurden 12,95 ccm halbnormaler Salzsäure, also zur Sättigung der Fettsäuren 24,60 — 12,95 = 11,65 ccm verbraucht.

Daher wurden verbraucht

$$\frac{11{,}65 \times 0{,}0561}{2} = 326{,}78 \text{ mg KOH},$$

also für 1 g Schweinefett

$$\frac{326{,}78}{1{,}6775} = 194{,}8 \text{ mg KOH}.$$

Die Verseifungszahl der Probe ist daher 194,8.

Die von Henriques vorgeschlagene „kalte Verseifung" ist nur bei der Untersuchung von „Faktis" der oben beschriebenen Methode vorzuziehen. Es sei daher auf den Abschnitt „Kautschuk" verwiesen.

Die Verseifungzahlen der meisten Öle und Fette liegen in der Nähe von 195 und das mittlere Molekulargewicht der darin vorkommenden Fettsäuren (s. S. 183) ist daher etwa 276. Die Öle der Rübölgruppe zeichnen sich jedoch durch eine niedrigere Verseifungszahl — etwa 175 — aus, da diese Öle beträchtliche Mengen von Erucasäure enthalten, deren Molekulargewicht 338 ist. Andererseits haben Öle und Fette, welche eine beträchtlichere Menge von niedrigen Fettsäuren enthalten, eine höhere Verseifungszahl als 195. So liegt die Verseifungszahl des Butterfettes bei 227, während die Verseifungszahlen der zur Kokosnußölgruppe gehörenden Fette sogar bis 240—260 ansteigen.

Die Verseifungszahlen der Wachse liegen bei weitem niedriger als die der Öle und Fette, und zwar zumeist zwischen 80 und 136. Es ist also möglich, durch Bestimmung der Verseifungszahl allein zunächst die Wachse (flüssige und feste), ferner die Öle der Rübölgruppe, sowie auch Butterfett und die zur Kokosnußölgruppe gehörenden Öle zu erkennen. Dies gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, daß die zur Untersuchung vorliegenden Proben vernachlässigenswerte Mengen unverseifbarer Öle enthalten, da letztere natürlich die Verseifungszahl herabdrücken.

Über den Einfluß freier Fettsäuren in einem Fette auf die Verseifungszahl vergl. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Bd. I, S. 253.

2. Bestimmung der Jodzahl.

Die Jodzahl gibt die Menge von Jodchlorid, ausgedrückt in Prozenten von Jod, an, welche ein Fett oder Wachs zu absorbieren vermag. Die Jodzahl ist ein Maß der vorhandenen ungesättigten Fettsäuren, da diese Säuren, sowohl in der Form ihrer Glyzeride als auch freier Fettsäuren, für jedes Paar doppelt gebundener Kohlenstoffatome 1 Molekül Jodchlorid, entsprechend 2 Atomen Jod, zu absorbieren imstande sind.

Die Bestimmung der Jodzahl ist von v. Hübl in die Fettanalyse eingeführt worden und wird entweder in der ursprünglich von ihm vorgeschriebenen Weise oder nach der Wijsschen Modifikation ausgeführt. Auf Grund mehrjähriger Erfahrung kann ich die letztere Methode als die schnellere und zuverlässigere empfehlen. Da jedoch die Wijssche Methode sich noch nicht so rasch eingebürgert hat, als sie tatsächlich verdient, sollen hier beide Methoden beschrieben werden.

Hüblsche Methode. Man bringt 0,15—0,18 g eines trocknenden Öles oder eines Öles der Seetiere, 0,2—0,3 g eines halbtrocknenden Öles, 0,3—0,4 g eines nichttrocknenden Öles und 0,8—1,0 eines festen Fettes in eine 500—800 ccm haltende, mit einem gutschließenden Stopfen versehene Glasflasche. Das Abwägen geschieht am besten in einem Wägegläschen, dessen Kork mit einer Bürettenspitze versehen ist, so daß man eine bestimmte Anzahl Tropfen des Öles oder des zuvor geschmolzenen Fettes mit Hilfe eines angesetzten Gummischlauches herausnehmen kann. Einige Übung gestattet, an der Anzahl der Tropfen das Gewicht bis auf Zentigramme im voraus zu erkennen. Man setzt nun 10 ccm reinen Chloroforms (oder Chlorkohlenstoffs) hinzu, bringt die Substanz, wenn erforderlich, durch leichtes Erwärmen in Lösung und setzt aus einer Vollpipette 25 ccm einer Jodchloridlösung hinzu, die, wie folgt, bereitet wird: 25 g reinen Jods einerseits und 30 g Quecksilberchlorids andererseits werden in je 500 ccm 95-proz. Alkohols gelöst. Diese Lösungen werden getrennt aufbewahrt; die für einen Versuch erforderliche Menge muß 24 Stunden zuvor durch Vermischen gleicher Volumina hergestellt werden. Das Gemisch darf nicht sofort benutzt werden, da die Jodchloridlösung unmittelbar nach der Bereitung ihren Titer rasch ändert.

Obwohl selbst nach 24-stündigem Stehen das Gemisch seinen Titer langsam verändert, bleibt er doch während der Dauer des Versuches hinreichend konstant.

Um etwaigen Verlust von Jod durch Verflüchtigung zu vermeiden, ist es ratsam den Glasstopfen mit einer konzentrierten Kaliumjodidlösung anzufeuchten. Beim Umschwenken muß man eine klare Lösung erhalten, sonst muß mehr Chloroform zugesetzt werden. Man stellt alsdann die Flasche an einen vor Licht geschützten Ort. Gleichzeitig wird ein „blinder Versuch“ angesetzt, in welchem genau dieselbe Menge Chloroform (oder Chlorkohlenstoff) und Jodchloridlösung zur Verwendung kommt; diese Lösung dient zur Titerstellung. Nach etwa 2 Stunden muß die Flüssigkeit noch eine tiefbraune Farbe haben, andernfalls enthält sie zu wenig Jod und eine weitere Quantität von 25 ccm der Jodchloridlösung muß zugesetzt werden. Während dieser ersten beiden Stunden wird die Hauptmenge des Jodchlorids absorbiert; alsdann wird die Reaktion träger. Sie darf jedoch nicht als beendet betrachtet werden

vor Ablauf von 6—8 Stunden bei festen Fetten und nichttrocknenden Ölen, und von 12—18 Stunden bei trocknenden Ölen und Ölen der Seetiere. Bei halbtrocknenden Ölen gestatte man 8—10 Stunden für Vollendung der Reaktion.

Nach Verlauf der erforderlichen Anzahl von Stunden setzt man 20 ccm einer 10-proz. Kaliumjodidlösung hinzu, schüttelt um und fügt 400 ccm Wasser hinzu. Sollte sich hierbei ein roter Niederschlag von Quecksilberjodid ausscheiden, so muß man mehr Kaliumjodidlösung hinzusetzen. Der Überschuß des freien Jods wird nun zurücktitriert durch Einlaufenlassen einer genau titrierten, etwa $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung, deren Titer nach der Volhardschen Methode mittels Kaliumbichromat (vergl. Bd. I, Seite 139) bestimmt worden ist, wobei man den Flascheninhalt durch Umschwenken in rotierende Bewegung versetzt, so daß das freie Jod, welches in der Chloroformschicht gelöst ist, wieder in die wäßrige Lösung übergeht. Wenn die anfangs tiefbraune Farbe verblaßt ist, setzt man einige Tropfen Stärkelösung hinzu und bringt die Titration zu Ende. In genau derselben Weise wird das Jod in dem blinden Versuche gemessen. Die Differenz zwischen den beiden Resultaten entspricht der Menge des absorbierten Jodchlorids, welches auf Prozente Jod umgerechnet wird[1]).

Beispiel.

0,3394 g Schweinefett wurden mit 25 ccm Jodchloridlösung versetzt, die im „blinden Versuche“ 60,9 ccm einer Natriumsulfatlösung verbrauchte, von welcher 16,45 ccm genau 0,2 g Jod äquivalent waren. Zum Rücktitrieren des Jodüberschusses wurden verbraucht 39,6 ccm Thiosulfatlösung; daher entspricht die absorbierte Menge von Jod: 60,9 — 39,6 = 21,3 ccm Thiosulfatlösung. Da 16,45 ccm Thiosulfatlösung 0,2 g Jod entsprechen, so sind $\frac{0{,}2 \times 21{,}3}{16{,}45} = 0{,}2589$ g Jod absorbiert worden. Daher absorbieren 100 g Schweinefett $\frac{0{,}2589 \times 100}{0{,}3394} =$ 76,28 g Jod. Die Jodzahl der Probe ist daher 76,28.

Betreffs der Theorie der komplizierten Vorgänge, die sich in der Hüblschen Jodchloridlösung abspielen, muß auf Lewkowitsch: Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. I, S. 268 ff., verwiesen werden.

Wijssche Methode. Man löst einerseits 9,4 g Jodchlorid und andererseits 7,2 g Jod in Eisessig auf dem Wasserbade auf, wobei man

[1]) Zur raschen Berechnung bediene man sich der Tabelle II S. 31 meines „Laboratoriumbuchs für die Fett- und Ölindustrie, Braunschweig 1902, in welchem die Logarithmen der Quotienten $\frac{0{,}2}{\text{ccm Thiosulfat}}$ zusammengestellt sind.

dafür Sorge trägt, daß keine Feuchtigkeit aus der Luft angezogen wird. (Der Eisessig muß rein sein und darf beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure keinen Stich ins Grüne geben.) Die beiden Lösungen werden in einen Literkolben gegossen und bis zur Marke mit Eisessig aufgefüllt.

In einem Laboratorium, in welchem viele Jodzahlbestimmungen ausgeführt werden, ist es billiger, 13 g Jod in einem Liter Eisessig aufzulösen, den Titer der Lösung mittels Thiosulfat genau zu bestimmen und alsdann gewaschenes und getrocknetes Chlorgas durch die Lösung zu leiten, bis der Titer sich gerade verdoppelt hat. Einige Übung zeigt schon durch den Farbenumschlag der Lösung genau den Zeitpunkt an, wann alles Jod in Jodchlorid übergeführt ist.

Die Jodzahl wird in genau derselben Weise, wie oben beschrieben, mit Hilfe der Wijsschen Lösung bestimmt. Statt Chloroform wende man jedoch Tetrachlorkohlenstoff an, da ersteres häufig Alkohol enthält. Die Wijssche Lösung kann sofort benutzt werden und hält sich monatelang unverändert, so daß es nicht stets nötig ist, einen blinden Versuch anzustellen. Diese Lösung gewährt auch noch den weiteren eminenten Vorteil, daß man die Lösung bei festen Fetten und nicht trocknenden Ölen nur $^1/_2$ Stunde, bei halbtrocknenden Ölen nur etwa eine Stunde und bei trocknenden Ölen etwa 2 Stunden einwirken zu lassen braucht.

Die Jodzahl ist eine der wichtigsten Konstanten in der Fettanalyse, da sich sämtliche Öle, Fette und Wachse innerhalb der in den untenstehenden Tabellen angegebenen Klassen in eine natürliche Reihenfolge nach der Größe der Jodzahl bringen lassen, wie ein Blick auf die Tabellen S. 196—203 zeigt.

3. Bestimmung der Reichertschen (Reichert-Meißlschen, Reichert-Wollnyschen) Zahl.

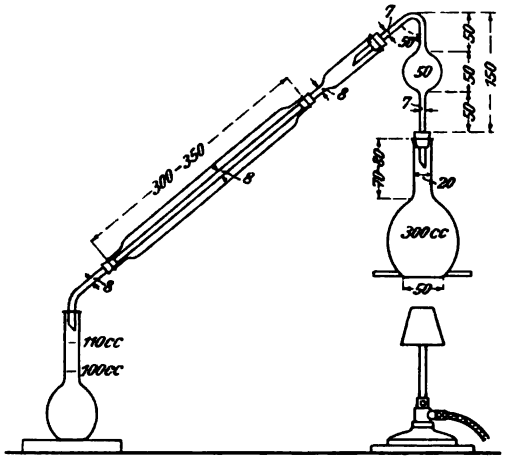
Die Reichertsche (Reichert-Meißlsche, Reichert-Wollnysche) Zahl gibt die Anzahl von Kubikzentimeter $^1/_{10}$ N.-Kalilauge an, die zur Neutralisation desjenigen Anteiles der löslichen flüchtigen Fettsäuren erforderlich ist, die man aus 2,5 g (oder 5 g) Fett nach dem Reichertschen Destillationsverfahren erhält.

Reichert, der diese Methode in die Fettanalyse einführte, benutzte 2,5 g Fett; nach Meißl, sowie Wollny, werden jedoch in den jetzt zumeist üblichen Bestimmungen 5 g Fett verwendet. Die Reichert-Meißlsche oder die Reichert-Wollnysche Zahl ist jedoch nicht das Zweifache der Reichert-Zahl, wie häufig angenommen wird. Es ist

erforderlich, stets genau anzugeben, nach welcher Methode man bei der Analyse vorgeht, da die Zahlen je nach der Arbeitsmethode etwas schwanken. Im allgemeinen kann jedoch gesagt werden, daß die Reichert-Meißlsche Zahl oder Reichert-Wollnysche Zahl das 2,2-fache der Reichert-Zahl ist.

Die Einzelheiten des folgenden Verfahrens (Analyst 1900, S. 309) sind von einem Komitee des englischen Regierungslaboratoriums und der Society of Public Analysts festgesetzt worden. Es sei deshalb in dieser Form beschrieben, und zwar besonders aus dem Grunde, weil es bei den — in Aussicht stehenden — internationalen Vereinbarungen betreffs der Butteranalyse zu allgemeiner Anwendung gelangen wird.

Fig. 57.



Reichert-Wollnysches Verfahren. Man bringt 5 g des filtrierten Fettes in einen 300 ccm haltenden Kolben von der in der Figur 57 gezeigten Form. Man setzt alsdann 2 ccm einer Natriumhydratlösung (die durch Auflösen von reinem 98-proz. Natriumhydrat in der gleichen Menge von Wasser dargestellt und unter möglichem Ausschluß von Kohlensäure der Luft aufbewahrt wird) und 10 ccm etwa 92-proz. Alkohol hinzu und erhitzt das Gemisch unter einem Rückflußkühler etwa 15 Minuten lang im siedenden Wasserbade. Der Alkohol wird nun durch Erhitzen des Kolbens auf dem Wasserbade abgedunstet, bis die Seife trocken geworden ist. Man setzt dann 100 ccm heißes Wasser, welches mindestens 10 Minuten lang zuvor im Sieden erhalten wurde, zu und erwärmt den Kolben, bis die Seife sich gelöst hat. Man trägt nun 40 ccm N.-Schwefelsäure und drei bis vier erbsengroße Bimssteinstückchen ein und verbindet sofort den Kolben mittels des Kugelrohres

mit dem Kühler. Man erwärmt den Kolben auf einer Asbestplatte von 12 cm Durchmesser, die in der Mitte einen Ausschnitt von 5 cm trägt, zunächst über einer kleinen Flamme, um die Fettsäuren zu schmelzen. Wenn letztere klar sind, verstärkt man die Wärmezufuhr und destilliert so, daß innerhalb 30 (28—32) Minuten genau 110 ccm in den Meßkolben übergehen. Das Destillat wird umgeschüttelt, 100 ccm werden abfiltriert, mit 0,5 ccm einer alkoholischen Lösung von Phenolphtalein (1 g in 100 ccm) versetzt und das Filtrat mit $^1/_{10}$ N.-Alkalilauge (oder Barytlauge) titriert. In genau derselben Weise wird ein „blinder Versuch" mit denselben Reagenzien durchgeführt. Die hierbei verbrauchte Menge von $^1/_{10}$ N.-Alkali darf nicht 0,3 ccm überschreiten. Die beim wirklichen Versuche verbrauchte Menge von $^1/_{10}$ N.-Alkalilösung wird um die beim blinden Versuche benutzte Menge vermindert und mit 1,1 multipliziert.

Die so gefundene Zahl ist die Reichert-Wollnysche Zahl, mit welcher die Reichert-Meißlsche Zahl nahezu identisch ist. Die Reichert-Meißlsche Zahl der meisten Öle und Fette, nämlich derjenigen, deren Verseifungszahl unter 200 liegt, beträgt weniger als 0,5. Alle Öle und Fette, deren Verseifungszahl 200 überschreitet, haben über 1,0 liegende Reichert-Wollnysche Zahlen.

Die Reichert-Meißlsche Zahl liefert wichtige Aufschlüsse über die Natur eines vorliegenden Öles oder Fettes. So ist Butterfett durch eine Reichert-Wollnysche Zahl von 27—29, die Fette der Kokosnußölgruppe durch eine Reichert-Wollnysche Zahl von 5—8, sowie endlich Delphintran und Meerschweintran durch Reichert-Meißlsche Zahlen von 47—120 charakterisiert (vergl. die S. 196—203 gegebenen Tabellen).

Da das Leffmann-Beamsche Verseifungsverfahren noch vielfach (z. B. im deutschen Reichsgesundheitsamte) zur Anwendung gelangt, sei es hier beschrieben:

Man löst 100 g Natriumhydrat in 100 ccm Wasser und vermischt 20 ccm dieser Lösung mit 180 ccm reinen konzentrierten Glyzerins. 20 ccm dieser Glyzerin-Alkalilösung werden mit 5 g des filtrierten Fettes in einen Erlenmeyerkolben gebracht und 2—3 Minuten über freiem Feuer erhitzt, bis das Wasser verjagt ist und die Flüssigkeit klar geworden ist. Im übrigen verfährt man, wie oben beschrieben.

4. Bestimmung der Hehnerschen Zahl.

Die Hehnersche Zahl gibt die Summe der in einem Fette enthaltenen unlöslichen Fettsäuren und des Unverseifbaren in Prozenten an. Man wägt 3—4 g des filtrierten Fettes in eine Porzellanschale von etwa 13 cm Durchmesser genau ab, setzt 50 ccm starken Alkohol und 1—2 g festes Kalihydrat hinzu und erwärmt unter fort-

währendem Umrühren auf dem Wasserbade, bis eine klare Lösung erhalten wird. Nach etwa 15 Minuten ist die Verseifung beendet. Man kann sich dadurch davon überzeugen, daß man einen Tropfen destillierten Wassers hinzusetzt, wodurch keine Trübung eintreten darf, andernfalls muß länger erhitzt werden. Man erwärmt, bis der Alkohol verdampft ist und die Seifenlösung dick geworden ist. Hierauf setzt man 100—150 ccm heißes Wasser hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und erwärmt, bis die freigemachten Fettsäuren als eine klare Ölschicht auf der Oberfläche schwimmen. Alsdann filtriert man durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter von etwa 10 cm Durchmesser mit der Vorsicht, daß man das Filter zunächst mit heißem Wasser halb voll füllt. Man bringt Flüssigkeit auf das Filter und hält dasselbe bis zur Beendigung der Operation halb voll. Man wäscht die Fettsäuren auf dem Filter mit siedendem Wasser, bis einige ccm des Filtrates empfindliche Lackmustinktur nicht mehr röten. Bei Fetten, die zur Kokosnußölgruppe gehören, sind manchmal 2—3 Liter Waschwasser erforderlich. Ist das Waschen beendet, so senkt man den Trichter samt Filter in kaltes Wasser ein, so daß die Flüssigkeit auf dem Filter und das Wasser das gleiche Niveau einnehmen. Hierbei erstarren zumeist die Fettsäuren. Man läßt das Wasser abtropfen, bringt das Filter in ein gewogenes Becherglaschen und trocknet bei 100° während zweier Stunden. Man wägt, trocknet nochmals eine Stunde lang und wägt wieder. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen beträgt meist nur 1 mg; völlige Konstanz kann nicht erwartet werden, da zwei Fehlerquellen, die sich jedoch meist kompensieren, hierbei auftreten. Einerseits werden ungesättigte Fettsäuren oxydiert, andrerseits verflüchtigt sich ein geringer Teil.

Die Hehnersche Zahl der meisten Fette liegt bei 95; nur diejenigen Fette, welche hohe Reichertsche Zahlen geben, haben weit unter 95 Proz. liegende Werte. Da somit eine Korrelation zwischen der Hehnerschen Zahl und der Reichertschen Zahl besteht, so lieferte erstere keine weitere Auskunft, als sie bereits durch die Verseifungs- und Reichert-Meißlschen Zahlen erhalten worden ist. Durch die Einführung der beiden letztgenannten Methoden hat die Hehnersche Zahl sehr viel an Bedeutung eingebüßt, und ihre Bestimmung kann daher meist unterlassen werden. Bei den Wachsen führt offenbar die Hehnersche Zahl zu über 100 Proz. liegenden Werten, da ja auch die Alkohole in Wasser unlöslich sind.

Bestimmung der Acetylzahl.

Die Acetylzahl gibt die Anzahl von Milligrammen Kalihydrat an, die zur Neutralisation der bei der Verseifung

eines Grammes acetylierten Fettes oder Wachses gebildeten Essigsäure erforderlich ist.

Die Bestimmung der Acetylzahl der Öle und Fette beruht auf dem Prinzipe, daß Glyzeride, welche hydroxylierte Fettsäuren enthalten, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid für jede vorhandene alkoholische Hydroxylgruppe eine Acetylgruppe aufnehmen. Der chemische Umsatz besteht also darin, daß das Wasserstoffatom der alkoholischen Hydroxylgruppe (oder -gruppen) durch das Radikal der Essigsäure ersetzt wird.

Die Bestimmung der Acetylzahl wird in der von Lewkowitsch angegebenen Form, wie folgt, ausgeführt: 10 g Öl werden mit der doppelten Menge von Essigsäureanhydrid ein bis zwei Stunden in einem Kolben am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung wird dann in ein Becherglas von 1000 ccm Inhalt gegossen, mit 500 bis 600 ccm kochenden Wassers vermischt und eine halbe Stunde lang erhitzt, während ein langsamer Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit streicht. Hierdurch wird das Stoßen der Flüssigkeit verhindert. Man läßt dann das Gemisch sich in zwei Schichten scheiden, das Wasser wird abgehebert und die Ölschicht dreimal in derselben Weise mit Wasser ausgekocht. Die letzten Spuren von Essigsäure werden auf diese Weise entfernt, was durch Prüfung von Lackmuspapier festgestellt wird. Zu langes Waschen verursacht merkbare Dissoziation des acetylierten Produktes und führt zu einer zu niedrigen Acetylzahl. Das acetylierte Produkt wird hierauf durch ein trockenes Filter im Trockenschrank filtriert.

Etwa 5 g des acetylierten Produktes werden dann durch Kochen mit einer genau abgemessenen Menge alkoholischer Kalilauge verseift, wie unter „Bestimmung der Verseifungszahl“ S. 163 beschrieben. Der Alkohol wird abgedunstet, die Seife in Wasser gelöst und so viel Normalschwefelsäure zugesetzt, als der angewandten alkoholischen Kalilauge entspricht. Durch vorsichtiges Erwärmen scheiden sich die Fettsäuren als eine Ölschicht ab, die nun abfiltriert und mit siedendem Wasser gewaschen wird, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert. Das Filtrat wird nun mit $^1/_{10}$ N.-Alkali titriert. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter wird mit 56,1 multipliziert und durch das Gewicht der Substanz dividiert. Triglyzeride, welche keine hydroxylierten und keine löslichen Fettsäuren enthalten, haben keine Acetylzahl; Triglyzeride der hydroxylierten Fettsäuren liefern die von der Theorie verlangten Zahlen, daher ist in diesem Falle die Acetylzahl eine Konstante.

Bei Triglyzeriden, welche neben hydroxylierten auch noch lösliche Fettsäuren enthalten, würde die wie oben bestimmte Acetylzahl die löslichen Fettsäuren einschließen. Von der in diesem Falle erhaltenen scheinbaren Acetylzahl muß die zur Sättigung der löslichen Fettsäuren verbrauchte Alkalimenge (welche in einem „blinden“ Versuche ermittelt

werden muß) abgezogen werden, um die wahre Acetylzahl zu erhalten. Auch hier ist die wahre Acetylzahl eine Konstante.

In den natürlichen Ölen und Fetten jedoch, welche variierende Mengen freier Fettsäuren und daher auch variierende Mengen von Monoglyzeriden und Diglyzeriden enthalten, ist die Acetylzahl eine Variable, da ihre Größe außer von der Anwesenheit der hydroxylierten Säuren auch noch von der Menge der Monoglyzeride und Diglyzeride abhängt. Ferner enthalten die natürlichen Öle und Fette geringe Mengen freier Alkohole, welche ebenfalls ihre Quota zur Acetylzahl beitragen. Da auch oxydierte Säuren (s. unten S. 189) Acetylzahlen liefern, wird die Acetylzahl wahrscheinlich ein Maß der Ranzidität liefern können (vergl. Lewkowitsch: Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse Bd. I, S. 301).

b) Variabele.

Die folgenden Variabelen werden hier betrachtet werden.

1. Die Säurezahl.
2. Der Glyzeringehalt.
3. Das Unverseifbare.

1. Bestimmung der Säurezahl.

Die Säurezahl gibt die Anzahl von Milligrammen Kalihydrat an, welche erforderlich sind, um die freien Fettsäuren in 1 g Fett oder Wachs zu neutralisieren.

Die Säurezahl ist daher ein Maß der freien Fettsäuren in einem Fette oder Wachse. Behufs Bestimmung der Säurezahl vermischt man eine genau abgewogene Menge — nicht weniger als 5 g — mit neutralem oder neutralisiertem Alkohol oder löst sie in einem Gemische von Alkohol und Äther und titriert mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge oder Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator. Die Berechnung der Säurezahl ist einfach, wie das folgende Beispiel zeigt.

Beispiel.

Zur Neutralisation der freien Fettsäuren in 6,508 g Talg waren 3,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalihydrat erforderlich. Es wurden also verbraucht $3{,}5 \times 5{,}61$ mg KOH Die für 1 g erforderliche Menge ist daher $= \frac{3{,}5 \times 5{,}61}{6{,}508} = 3{,}01$.

Häufig wird die Säurezahl in Prozenten Ölsäure ausgedrückt; es ist alsdann hinreichend genau, die Hälfte der Säurezahl als Prozente freier Fettsäuren anzugeben.

Ältere Berechnungsweisen beziehen sich auf Schwefelsäureanhydrid und „Säuregrade". Unter „Säuregrade" verstand man die Anzahl ccm Normalalkalilauge, die zur Neutralisation von 100 g Fett verbraucht werden. Die folgende Tabelle gestattet eine rasche Umrechnung einer Ausdrucksform in die anderen.

Säurezahl	In Prozenten		Säuregrad
	Ölsäure	SO_3	
1	0,5036	0,0714	1,7857
1,9857	1	0,142	3,5458
14	7,042	1	25
0,56	0,2817	0,04	1

In der Fettliteratur wird die Säurezahl noch gar zu häufig als „Konstante" bezeichnet. Dies muß als völlig irreführend bezeichnet werden, weil die Säurezahlen der natürlichen Öle und Fette und vielleicht auch der Wachse von der Reinheit der Probe, von ihrem Alter, dem Betrage der bereits erlittenen Hydrolyse und der stattgefundenen Oxydation abhängen. Die Säurezahl kann daher bei jedem Fette zwischen 0 und dem Maximum von etwa 190 liegen; letztere Zahl würde alsdann 100 Proz. freier Fettsäuren repräsentieren, welche Zahl ich tatsächlich bei sehr altem Palmöle gefunden habe.

Ebenso irreführend ist die in der Fettliteratur als „Konstante" angeführte „Ätherzahl" oder „Esterzahl", welche sich aus der Differenz der Verseifungszahl und der Säurezahl ergibt.

2. Bestimmung des Glyzeringehaltes.

Wenn die natürlichen Öle und Fette neutrale Triglyzeride wären, so könnte man aus der Verseifungszahl die Menge des Glyzerins nach der folgenden Gleichung:

$$C_3H_5(OR)_3 + 3\,KOH = C_3H_8O_3 + 3\,KOR$$

berechnen. In diesem Falle würde der Glyzeringehalt als eine „Konstante" anzusehen sein. Da jedoch die meisten natürlichen Öle und Fette freie Fettsäuren, also wahrscheinlich auch Mono- und Diglyzeride, enthalten, schwankt auch der Glyzeringehalt, so daß er als eine Variabele angesehen werden muß.

Die Bestimmung des Glyzerins in Ölen oder Fetten wird am besten nach dem Acetinverfahren ausgeführt, da das bei der Verseifung eines Fettes erhaltene Glyzerin stets organische Verunreinigungen enthält, welche bei Anwendung der Oxydationsmethoden (mittels Permanganat oder Bichromat) zu zu hohen Verseifungszahlen führen.

Für die Ausführung des Acetinverfahrens ist es erforderlich, zunächst das Rohglyzerin darzustellen. Zu diesem Zwecke verseift man 20 g der Probe mit alkoholischem Kali (wie unter Bestimmung der Hehnerschen Zahl S. 169 beschrieben) und verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade. Die Seife wird in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt, so daß die sich abscheidenden Fettsäuren abfiltriert werden können. Das Filtrat wird mit einem Überschuß von Baryumkarbonat behandelt und auf dem Wasserbade bis zur Vertreibung der Hauptmenge des Wassers eingedunstet. Der Rückstand wird nun mit einem Gemisch von Äther und Alkohol (1 : 3) ausgezogen, die Hauptmenge des Äther-Alkohols auf dem Wasserbade durch vorsichtiges Erwärmen verjagt und der Rückstand in einem Exikkator getrocknet und gewogen. Es ist nicht erforderlich, bis zum konstanten Gewicht zu trocknen, da das Glyzerin in dem so erhaltenen Rohglyzerin nach dem Acetinverfahren genau bestimmt wird.

Dieses Verfahren beruht auf der vollständigen Überführung des Glyzerins beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Triacetin, welches alsdann mit Natriumhydrat verseift wird. Die hierbei abgespaltene Essigsäure liefert mithin ein genaues Maß des Glyzerins. Das wie oben erhaltene Rohglyzerin wird mit 8—10 ccm Essigsäureanhydrid und mit 4 g wasserfreiem Natriumacetat in einem Rundkolben von etwa 100 ccm Inhalt $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man läßt nun ein wenig abkühlen, gießt durch das Kühlrohr 50 ccm warmes Wasser und löst das Acetin durch Umschwenken auf. Falls erforderlich, mag der Kolbeninhalt schwach erwärmt werden, darf aber nicht zum Kochen gebracht werden, da Triacetin mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Man filtriert nun von einem flockigen Niederschlage in einen weithalsigen Kolben von etwa 500—600 ccm Inhalt ab und läßt auf die gewöhnliche Temperatur erkalten. Man setzt Phenolphtalein zu und neutralisiert die freie Essigsäure mit einer etwa 2-proz. Natronlauge. Während die Natronlauge einläuft, muß die Lösung fortwährend umgeschwenkt werden, so daß das Alkali selbst an der Einfallstelle nicht im Überschuß vorhanden sein kann. Die Neutralität ist erreicht, wenn die schwach gelbliche Färbung der Lösung gerade in Rötlich-Gelb umschlägt. Man hüte sich, soviel Natronlauge zuzusetzen, daß die Lösung rot wird. Ist dies etwa eingetreten, so ist der Neutralitätspunkt bereits überschritten, und der Versuch muß verworfen werden. Der Farbenumschlag ist bei einiger Übung leicht zu treffen. Man setzt nun genau 25 ccm einer etwa 10-proz. Natronlauge, deren Gehalt mittels Normalsäure in einem „blinden Versuche“ ermittelt wird, hinzu und kocht die Lösung eine Viertelstunde lang. Alsdann titriert man den Überschuß der Natronlauge in dem wirklichen Versuche, wie auch die Gesamtmenge der Natron-

lauge in dem „blinden Versuche“. Die Differenz gibt die für die Verseifung des Triacetins erforderliche Alkalimenge an.

Beispiel.

Abgewogen 1,5064 g Rohglyzerin. Zum Rücktitrieren der zugesetzten 25 ccm Natronlauge, welche in dem „blinden Versuche“ 53,0 ccm Normalsalzsäure erforderte, seien 14,7 ccm Normalsalzsäure gebraucht worden. Zur Verseifung des Triacetins sind also 53,0—14,7 = 38,3 ccm verbraucht worden. Da 1 ccm Normalsalzsäure $\frac{0{,}092}{3}$ = 0,03067 g Glyzerin entspricht, enthielt das Rohglyzerin 0,03067 × 38,3 = 1,1746 g Glyzerin (= 77,97 Proz. Glyzerin). Die in Arbeit genommenen 20 g Fett lieferten daher = 1,1746 g Glyzerin oder 5,87 Proz. Glyzerin.

3. Bestimmung des Unverseifbaren.

Unter dem Ausdrucke „Unverseifbares“ müssen alle diejenigen Substanzen verstanden werden, die in Wasser unlöslich sind oder mit kaustischen Alkalien keine löslichen Seifen bilden. Die natürlichen Öle und Fette enthalten stets geringe Mengen von Unverseifbarem, dessen Bestimmung für die Reinheit eines Fettes von Wichtigkeit ist.

Das Unverseifbare wird in Substanz abgeschieden, und zu diesem Zwecke muß daher das Fett zunächst verseift werden. Es ist zweckmäßig, die Bestimmung des Unverseifbaren mit der der Verseifungszahl zu vereinigen, wobei jedoch zu beachten ist, daß in Anbetracht der meist sehr geringen Menge von Unverseifbarem man nicht weniger als 5 g Substanz in Arbeit nehmen soll. Man verfährt, wie folgt: 5 g der Probe werden mit 25 ccm alkoholischer Natronlauge, welche 80 g Natronhydrat im Liter enthält, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade verseift und zur Trockne eingedampft. Die Seife wird in 50 ccm heißem Wasser aufgelöst, in einen Scheidetrichter von etwa 200 ccm Inhalt übergeführt und mit 20—30 ccm Wasser nachgespült. Nach dem Abkühlen fügt man etwa 50 ccm Äther hinzu und schüttelt tüchtig durch. Sollten sich die Schichten nicht trennen, so setzt man ein wenig Alkohol oder auch starke Natronlauge hinzu. Die klare Seifenlösung wird in einen zweiten Trichter übergeführt und noch einmal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen werden vereinigt, mit einer geringen Menge Wasser gewaschen und in einen gewogenen Kolben übergeführt. Man verjagt den Äther auf dem Wasserbade, trocknet bei 100° und wiegt. Bei den meisten Ölen und Fetten ist Äther dem Petroleumäther vorzuziehen.

Die hier beschriebene Methode kann nicht zur Bestimmung des unverseifbaren Anteiles in Bienenwachs, Karnaubawachs und anderen festen Wachsen angewendet werden, da nicht nur die Alkohole in dem

kalten Äther schwer löslich sind, sondern auch, weil die Alkalisalze der Fettsäuren in Wasser oder selbst verdünntem Alkohol nicht leicht löslich sind. In diesen Fällen ist es ratsam, die Seifenlösung nach Zusatz von Phenolphtalein mit Essigsäure zu neutralisieren und mit Baryumchlorid oder Bleiacetat auszufällen. Der Niederschlag wird dann gewaschen, getrocknet, mit Sand verrieben und in einem Soxhletapparat mit Petroleumäther, der keinen über 80° siedenden Bestandteil enthalten darf, ausgezogen.

Das Unverseifbare der vegetabilischen Öle und Fette besteht hauptsächlich aus Phytosterin, das Unverseifbare der animalischen Fette aus Cholesterin. Die weitere Untersuchung des Unverseifbaren wird erforderlich, wenn es sich darum handelt, vegetabilische Fette in animalischen Fetten nachzuweisen. (Siehe weiter unten S. 190—193).

II. Qualitative Methoden.

Die hier aufzuführenden qualitativen Methoden liefern häufig wichtige Winke für die Beurteilung und müssen zur Ergänzung der quantitativen Reaktionen herangezogen werden, wenn letztere unzweideutigen Aufschluß zu liefern nicht imstande sind. Eine Anzahl von qualitativen Methoden sind durch die Ausbildung der Jodzahlbestimmungsmethode überflüssig geworden, so die Elaïdinprobe, Chlorschwefelprobe, und auch die Thermalreaktionen mit Schwefelsäure, Brom und Chlorschwefel. Es werden daher nur die folgenden Methoden betrachtet werden:

1. Sauerstoffabsorptionsmethode.
2. Die Hexabromidprobe.
3. Farbenreaktionen.

1. Sauerstoffabsorptionsmethode.

Die Sauerstoffaufnahme aus der Luft ist von großer Wichtigkeit für die Beurteilung der Feuergefährlichkeit der Öle, wenn sie in fein verteiltem Zustande auf organischen Faserstoffen ausgebreitet sind (vergl. „Wollöle“ S. 211). Hauptsächlich wird jedoch die Sauerstoffaufnahme bei der Untersuchung der trocknenden Öle bestimmt. Die hierzu dienenden Methoden sind meist „praktische“ Proben; diese werden im nächsten Kapitel (vergl. unten S. 214) beschrieben werden.

Wenn eine bequeme Methode zur genauen Bestimmung der während des Trocknens aufgenommenen Sauerstoffmenge bekannt wäre, so würde man imstande sein, die Bestimmung der Trockenfähigkeit oder, wie man

es auch nennen könnte, der „Sauerstoffzahl", unter die quantitativen Methoden einzureihen. Quantitative Bestimmungen sind von älteren Beobachtern in sehr unsystematischer Weise angestellt worden, indem solch wichtigen Faktoren wie der Temperatur, dem Einfluß des Lichtes, der Feuchtigkeit der Atmosphäre, Dicke der ausgesetzten Schicht und Alter des Öles ungenügende Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Da das Trocknen eines Öles eine ziemlich lange Zeitdauer erfordert, so hat man versucht, die Sauerstoffaufnahme zu beschleunigen, indem man den Ölen fein verteiltes Bleipulver (im sogenannten molekularen Zustande) (Livache) oder fein verteiltes Kupfer (Hübl, Lippert) zusetzte. Das Bleipulver wird durch Ausfällen eines Bleisalzes mittels Zink dargestellt. Der Niederschlag wird in rascher Aufeinanderfolge mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet. Die Livachesche Probe wird, wie folgt, ausgeführt: 1 g Bleipulver wird auf einem ziemlich großen Uhrglase, in dünner Schicht ausgebreitet, abgewogen, worauf man auf dasselbe aus einer Pipette 6 bis 7 g (nicht mehr) des zu untersuchenden Öles tropfen läßt, mit der Vorsicht, daß man jeden Tropfen auf eine besondere Stelle des Bleipulvers (oder Kupferpulvers) fallen läßt und Sorge dafür trägt, daß die Tropfen nicht ineinander fließen. Man läßt alsdann das Uhrglas bei gewöhnlicher Temperatur, dem Lichte ausgesetzt, stehen. Leinöl erreicht das Maximum der Sauerstoffabsorption innerhalb weniger Tage, während unter anderen Bedingungen dasselbe Resultat erst nach längerer Zeit erreicht wird. Livache gibt an, daß trocknende Öle ihre Maximalsauerstoffabsorption nach 18 Stunden oder in einzelnen Fällen nach 3 Tagen erreichen, während nicht trocknende Öle eine Gewichtszunahme erst nach 4 bis 5 Tagen anzeigen. Weger verwirft Livaches Methode und schlägt vor, größere Bleimengen anzuwenden, so daß für je 0,2 g Öl mindestens 2 g Blei benutzt werden. Aber selbst in diesem Falle waren die Resultate nicht zufriedenstellend.

Weger und auch Lippert haben ein systematisches Studium der Trockenfähigkeit der Öle unternommen, indem sie die Öle in äußerst dünnen Schichten auf Glasplatten der Einwirkung der Atmosphäre aussetzten. Es wurde dabei festgestellt, daß Glasplatten durch kein anderes leichteres Material ersetzt werden dürfen. (So wurden z. B. Zelluloidplatten, Gelatineplatten und selbst Ebonitplatten als völlig unbrauchbar befunden. Glimmerplatten erwiesen sich zwar dienlich, doch werden sie zu leicht beschädigt; selbst dünne Metallplatten haben den Nachteil, daß sie zu leicht verbogen werden.) Bei Anstellung des Versuches sind folgende Kautelen zu beachten: Die Glasplatte muß ganz rein sein (frei von Staub) und das Öl muß mit größter Sorgfalt in einer gleichmäßig dünnen Schicht ausgebreitet werden. Ist die Schicht von

ungleicher Dicke, so kann an einer Stelle noch eine Zunahme eintreten, während an einer anderen Stelle bereits eine Gewichtsabnahme stattfindet. Eine Reihe von Versuchen zeigte, daß, je dünner die Ölschicht ist, desto rascher der Sauerstoff bei Beginn des Versuches absorbiert wird, jedoch nach 24 Stunden ein Gleichgewichtszustand einzutreten scheint. Je dicker die Schicht ist, desto geringer ist die Gewichtszunahme. Ist aber die Schicht gar zu dünn, so werden unzuverlässige Resultate erhalten. Die besten Bedingungen für die Sauerstoffabsorption scheinen gegeben zu sein, wenn die Ölschicht so dünn ist, daß je 0,0005 g pro Quadratzentimeter der Glasplatte angewandt worden sind.

Offenbar ist diese Methode äußerst schwerfällig und hängt von der Genauigkeit ab, mit welcher Dezimilligramme gewogen werden können; außerdem liefert sie nicht absolute Zahlen und kann nur als Anhalt bei vergleichenden Versuchen benutzt werden. Wenn es sich nur darum handelt, zwischen trocknenden, halbtrocknenden und nichttrocknenden Ölen zu unterscheiden, dann ist die „Jodzahl" (S. 164) nicht nur die am leichtesten auszuführende Vorprobe, sondern sie bietet auch den Vorteil, daß sie gleichzeitig quantitative Resultate liefert. Es sei jedoch besonderer Nachdruck darauf gelegt, daß die Jodzahl nicht als gleichbedeutend mit der Trockenfähigkeit angesehen werden darf, denn die Fischöle und Leberöle assimilieren etwa ebensoviel Jod, wie die am besten trocknenden Öle, und doch absorbieren sie viel weniger Sauerstoff. Ferner unterscheiden sie sich noch dadurch wesentlich von letzteren, daß sie nicht wie Leinöl eine Haut bilden. Fischöle und Leberöle werden jedoch am besten von den trocknenden Ölen durch die zunächst zu beschreibende Hexabromidprobe unterschieden (vgl. S. 188).

2. Hexabromidprobe.

Auf Grund der Hazuraschen Untersuchungen über die Bromprodukte der ungesättigten Säuren haben Hehner und Mitchell die folgende Methode ausgearbeitet. 1—2 g eines Öles werden in 40 ccm Äther, unter Zusatz einiger ccm Eisessig, aufgelöst. Die Lösung wird in einem verkorkten Kolben auf 5° abgekühlt. Hierauf wird Brom tropfenweise zugesetzt, bis die braune Färbung nicht mehr verschwindet. Man läßt drei Stunden lang stehen, filtriert die Flüssigkeit durch ein Asbestfilterrohr und wäscht viermal nacheinander mit je 10 ccm Äther, der auf 0° abgekühlt ist, aus. Schließlich wird der Rückstand bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

In der folgenden Tabelle stelle ich die von Hehner und Mitchell, von mir selbst und von meinen Assistenten Walker und Warburton gefundenen Zahlen zusammen.

Tab. I.

Öl	Hexabromidausbeute von Glyzeriden Proz.	Beobachter
Leinöl (Jodzahl 181) . . .	23,14; 23,52	Walker und Warburton
Leinöl (Jodzahl 186,4) . . .	24,17	Lewkowitsch
Leinöl (Jodzahl 190,4) . . .	37,72	-
Leinöl	23,86—25,8	Hehner und Mitchell
Tungöl	0	- - -
Tungöl 1. Probe	0	Walker und Warburton
Tungöl 2. Probe	0,38; 0,39	- - -
Candlenußöl	8,21; 7,28	- - -
Walnußöl	1,42—1,9	Hehner und Mitchell
Mohnöl	0	- - -
Maisöl	0	- - -
Baumwollsamenöl	0	- - -
Baumwollsamenöl	0	Lewkowitsch
Paranußöl	0	Hehner und Mitchell
Mandelöl	0	- - -
Olivenöl	0	- - -
Japanfischöl	21,14; 22,07	Walker und Warburton
Fischöl, deodorisiert . . .	49,01; 52,28	- - -
Dorschleberöl	42,9	Hehner und Mitchell
Dorschleberöl	35,33; 33,76	Walker und Warburton
Dorschleberöl, Neufundland .	32,68; 30,62	- - -
Haifischleberöl	22	Hehner und Mitchell
Haifischleberöl	21,22; 19,08	Walker und Warburton
Robbentran	27,54; 27,92	- - -
Walfischtran	25	Hehner und Mitchell
Walfischtran	15,54; 16,14	Walker und Warburton
Walratöl	2,61; 2,42	- - -
Walratöl	3,72; 3,69 nach 48-stündigem Stehen	- - -

Die Hexabromidprobe ist vorzüglich geeignet zur Untersuchung von trocknenden Ölen. Noch besser wendet man diese Methode bei der Untersuchung der Fettsäuren an, da man auf diese Weise einen Anhalt zur Unterscheidung zwischen vegetabilischen trocknenden Ölen und Ölen der Seetiere gewinnt (vgl. unten S. 188).

3. Farbenreaktionen.

Von den in außerordentlich großer Zahl in Vorschlag gebrachten Farbenreaktionen haben sich nur die folgenden nützlich erwiesen, wie

ich durch ausgedehnte Untersuchungen festgestellt habe (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, 617[1])). Die folgenden Reaktionen können als zuverlässig empfohlen werden:

1. Die Baudouinsche Reaktion. Diese ursprünglich von Camoin eingeführte Reaktion zeigt die Anwesenheit von Sesamöl an, indem ein in diesem Öle vorhandener Körper mit Salzsäure und Rohrzucker eine höchst charakteristische rote Farbe gibt. Da Rohrzucker unter der Einwirkung der Salzsäure Lävulose und Furfurol liefert, haben Villavecchia und Fabris die folgende Form vorgeschlagen: — Man setzt zu 0,1 ccm einer alkoholischen Furfurollösung (ein Volumen farbloses Furfurol in 100 Volumen absoluten Alkohols) 10 ccm des zu untersuchenden Öles und 10 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19, schüttelt kräftig durch und läßt absitzen. Wenn die Probe auch weniger als 1 Proz. Sesamöl enthält, zeigt die untere wäßrige Schicht eine deutlich karmoisinrote Farbe an. Sollten etwa in dem Fette Farbstoffe vorhanden sein, welche mit Salzsäure allein eine Färbung geben, so sind diese vorher durch Durchschütteln der Probe mit konzentrierter Salzsäure zu entfernen. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist so groß und so zuverlässig, daß sie zum Nachweis von Margarine (die gesetzlich einen Zusatz von 10 Proz. Sesamöl enthalten muß) dienen kann.

2. Die Halphensche Reaktion. Diese Reaktion zeigt Baumwollsamenöl an. Man erwärmt gleiche Volumina Öl, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, der 1 Proz. Schwefelblumen in Lösung enthält, in einem Reagensglase im Wasserbade oder Kochsalzbade 15—30 Minuten lang. Bei Gegenwart von Baumwollsamenöl tritt eine charakteristische rote Färbung ein. Es muß jedoch vor einer Überschätzung dieser Probe gewarnt werden, da einerseits Baumwollsamenöl, welches auf 180 bis 250° erhitzt worden ist, diese Reaktion nicht mehr anzeigt, andererseits aber der farbgebende Körper beim Füttern mit Baumwollsamenkuchen oder Baumwollsamen in das Milchfett der Kühe und auch in Schweinefett übergeht. Es sei hinzugefügt, daß auch Kapoköl und Baobaböl diese Reaktion geben.

3. Die Bechische Reaktion (Silbernitratprobe). Diese Reaktion für Baumwollsamenöl ist weniger zuverlässig als die Halphensche Probe. Am sichersten wird sie in der folgenden von Tortelli und Ruggeri vorgeschlagenen Form ausgeführt: — Man stellt aus 5 g der zu untersuchenden Probe die flüssigen Fettsäuren des Öles dar (vergl. weiter unten S. 186), löst in 10 ccm 95-proz. Alkohol, setzt 1 ccm einer 5-proz. Silbernitratlösung hinzu und erwärmt im Wasserbade auf

[1]) Vergl. auch Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. I, S. 357 ff.

70—80°. Bei Gegenwart von Baumwollsamenöl wird das Silbernitrat sofort reduziert, während andere Öle eine geraume Zeit unverändert bleiben.

4. Die Salpetersäurereaktion gibt in vielen Fällen vorläufige Auskunft über die Gegenwart von Baumwollsamenöl. Man schüttelt einige ccm der Probe mit dem gleichen Volumen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,375 durch und läßt einige Zeit lang, bis zu 24 Stunden, stehen. Bei Anwesenheit von Baumwollsamenöl bemerkt man eine kaffeebraune Färbung, welche, wie ich gefunden, selbst von erhitztem Baumwollsamenöl und dessen Fettsäuren (die also nicht mehr die Halphensche Reaktion anzeigen) geliefert wird.

Die drei letztgenannten Farbenreaktionen für den Nachweis von Baumwollsamenöl dürfen nur mit größter Vorsicht angewendet werden und können besten Falles nur als Vorproben oder als Bestätigungsproben dienen.

5. Die Liebermann-Storch-Reaktion. Diese Farbenreaktion ist für den Nachweis von Harzsäuren außerordentlich zuverlässig. Man löst 1—2 ccm der Probe in Essigsäureanhydrid unter mäßigem Erwärmen auf; nach dem Abkühlen läßt man einen Tropfen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,53 (dargestellt durch Vermischen von 34,7 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 35,7 ccm Wasser) einlaufen. Bei Anwesenheit von Harzsäuren tritt eine schön violettrote, bald wieder verschwindende Farbe auf. Auch Cholesterin gibt eine ähnliche Färbung. Vermutet man die Anwesenheit des letzteren, so muß die Harzsäure von dem unverseifbaren Cholesterin getrennt werden. Cholesterin wird am besten, wie weiter unten beschrieben, nachgewiesen.

6. Die Schwefelsäurereaktion. Sämtliche in der älteren Literatur aufgeführten Farbenreaktionen mit Schwefelsäure sind unzuverlässig, mit Ausnahme der Reaktion für die Erkennung von Leberölen. Man löst 1 Tropfen Öl in 20 Tropfen Schwefelkohlenstoff und setzt einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu. Wenn Leberöle vorhanden sind, entsteht eine violettblaue Farbe, die bald in Rot und Braun übergeht. Die Färbung scheint nicht nur durch Cholesterin, sondern auch durch „Lipochrome“ hervorgerufen zu werden.

C. Untersuchung der Fettsäuren.

Falls die voranstehenden Methoden ausreichende Information für die Identifizierung eines Fettes nicht geliefert haben, muß man die freien Fettsäuren untersuchen. Hierzu dienen zunächst die physikalischen Methoden, so Bestimmung des Erstarrungspunktes (Titers) (vergl. S. 226 unter Kerzenmaterial und Tabellen S. 196—203. Im besonderen aber

benutzt man die folgenden chemischen Methoden, welche den oben beschriebenen quantitativen Reaktionen zum Teil nachgebildet sind[1]).

1. Bestimmung der Neutralisationszahl, aus welcher das mittlere Molekulargewicht abgeleitet werden kann.
2. Bestimmung der Laktone (Anhydride).
3. Trennung der gesättigten Fettsäuren von ungesättigten Fettsäuren.
4. Untersuchung der gesättigten Fettsäuren.
5. Bestimmung der Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure.
6. Bestimmung der „oxydierten" Fettsäuren.

Die freien Fettsäuren werden in der unter „Bestimmung der Hehnerschen Zahl" (S. 169) beschriebenen Weise dargestellt. Nur bei denjenigen Ölen und Fetten, deren Verseifungszahl über 200 liegt, ist auf die löslichen (flüchtigen) Fettsäuren Rücksicht zu nehmen.

1. Bestimmung der Neutralisationszahl und des mittleren Molekulargewichts.

Die Neutralisationszahl gibt die Anzahl von Milligrammen Kaliumhydrat an, die zur Sättigung von 1 g der Fettsäuren erforderlich sind.

Die Bestimmung der Neutralisationszahl wird in genau derselben Weise ausgeführt, wie unter „Säurezahl" (S. 172) beschrieben, jedoch unter Benutzung von wäßriger Normallauge. Es ist nicht ratsam, weniger als 5 g zu benutzen. Ein Schluß auf die ungefähre Zusammensetzung eines Fettsäuregemisches läßt sich aus folgender Tabelle gewinnen (vergl. auch die S. 196 ff. gegebenen Tabellen).

Aus der so gefundenen Neutralisationszahl wird das mittlere Molekulargewicht, wie folgt, berechnet: Bezeichnet man mit M das mittlere Grammmolekulargewicht der Fettsäure, so müssen M Gramme der Theorie nach durch 56,1 g KOH gesättigt werden. Ist n die Anzahl Gramme Kaliumhydrat, die in dem Versuche 1 g Fettsäuren gesättigt haben, so folgt aus der Proportion $M : 56{,}1 = 1 : n$, daß $M = \frac{56{,}1}{n}$ ist. n wird gefunden durch Multiplikation der Anzahl der für 1 g Fettsäuren verbrauchten ccm Normalkalilauge mit 0,0561. Ist diese Anzahl a, so ist $n = a \times 0{,}0561$. Durch Einsetzen in die obige Gleichung erhält man

$$M = \frac{56{,}1}{a \times 0{,}0561} = \frac{1000}{a}.$$

[1]) Betreffs fernerer Methoden vergl. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. I, Kapitel VIII.

Tab. II.

Neutralisationszahlen der Fettsäuren.

Säure	Formel	Molekulargewicht	Neutralisationszahl
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	935,0
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	637,5
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	116	483,6
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	144	389,6
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	172	326,2
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	200	280,5
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228	246,1
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	256	219,1
Daturinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$	270	207,7
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284	197,5
Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	282	198,9
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	280	200,4
Linolensäure	$C_{18}H_{30}O_2$	278	198,2
Rizinolsäure	$C_{18}H_{34}O_3$	298	188,3
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	312	179,8
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	338	166,0
Cerotinsäure	$C_{26}H_{52}O_2$	396	141,7
Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$	452	124,1
(Hydr)oxystearinsäure	$C_{18}H_{36}O_3$	300	187,0
Di(hydr)oxystearinsäure	$C_{18}H_{36}O_4$	316	177,6
Tri(hydr)oxystearinsäure	$C_{18}H_{36}O_5$	332	169,0
Sativinsäure	$C_{18}H_{36}O_6$	348	161,2
Linusinsäure	$C_{18}H_{36}O_8$	380	147,6

2. Bestimmung der Laktone (Anhydride).

Wenn die freien Fettsäuren statt, wie unter „Bestimmung der Neutralisationszahl“ S. 182 beschrieben, mit einem Überschuß von alkoholischem Kali gekocht werden (wie bei der Bestimmung der „Verseifungszahl“ S. 163), so sollte sich derselbe Wert ergeben, oder mit anderen Worten ausgedrückt: Die Verseifungszahl der Fettsäuren sollte identisch sein mit ihrer Neutralisationszahl. (Voraussetzung ist hierbei, daß die Menge des Unverseifbaren vernachlässigenswert ist.) Falls jedoch die Fettsäuren Laktone oder Anhydride enthalten, so wird die Verseifungszahl größer als die Neutralisationszahl sein. Die Differenz ergibt ein Maß der Laktone oder Anhydride. Die Bestimmung derselben ist namentlich bei der Untersuchung von Kerzenmaterial von Bedeutung (siehe nächstes Kapitel).

3. Trennung der gesättigten Fettsäuren von den ungesättigten Fettsäuren.

Die beste — obwohl immer noch unvollkommene — Trennungsmethode beruht auf der Löslichkeit der Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren in Äther, während die Bleisalze der festen Fettsäuren fast unlöslich sind. Diese Methode wird am zuverlässigsten in der folgenden, in meinem Laboratorium durchgearbeiteten Form ausgeführt, welche auf einer Kombination der von Muter u. de Koninck und von Lane gegebenen Modifikationen des ursprünglich von Varrentrapp angegebenen Verfahrens beruht.

3—4 g der Fettsäuren werden in der üblichen Weise in einem 300 ccm-Kolben mit 50 ccm etwa $^1/_2$-normaler, wäßriger Kalilauge neutralisiert. (Man kann auch von dem ursprünglichen Fette ausgehen, wobei man natürlich mit alkoholischer Kalilauge kocht, um erst zu verseifen. Nach Zusatz von Phenolphtaleïn wird alsdann die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert und schließlich mit alkoholischer Kalilauge bis zur Neutralität versetzt.) Die Lösung wird mit Wasser auf etwa 100 ccm aufgefüllt. Alsdann verdünnt man in einem Becherglase 30 ccm einer 10-proz. Bleiacetatlösung mit 150 ccm Wasser und bringt zum Sieden und gießt die siedend heiße Lösung in die Seifenlösung unter fortwährendem Umschütteln, damit die ausgeschiedenen Bleiseifen sich an die Kolbenwand anlegen. Man füllt den Kolben mit heißem Wasser bis zum Halse und läßt abkühlen. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird sie, wenn nötig, durch ein Filter abgegossen. Die Bleiseifen werden sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen, wobei man die Vorsicht gebraucht, die heißen Lösungen vor dem Filtrieren abzukühlen, damit die erkalteten Bleiseifen an den Kolbenwänden anhängen. Die letzten Spuren Wassers werden mittels eines Filtrierpapierröllchens entfernt. Es ist nicht ratsam, die Bleisalze zu trocknen, da sie, besonders wenn Fettsäuren trocknender Öle vorliegen, Sauerstoff aus der Luft anziehen. Man übergießt die Bleisalze mit 150 ccm Äther, verkorkt den Kolben und schüttelt gut durch, so daß die Masse zerteilt wird. Der Kolben wird dann mit einem Rückflußkühler verbunden und auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt. Die Bleisalze der flüssigen Säuren lösen sich leicht im heißen Äther, gleichzeitig gehen aber auch gewisse Mengen gesättigter Säuren in die Lösung über. Wenn sich die ungelösten Seifen auf dem Boden des Kolbens als feines Pulver abscheiden, hört man mit dem Erwärmen auf. Wird die Arbeit rasch ausgeführt und unnötiges Aussetzen an die Luft vermieden, ist es nicht nötig, die Operation in einer Wasserstoff- oder Kohlenstoffatmosphäre vorzunehmen. Man läßt die ätherische Lösung

Tab. III.

Säure	Formel	Jodzahl[1]) der Fettsäure	Jodzahl des		
			Mono-glyzerides	Di-glyzerides	Tri-glyzerides
Tiglinsäure	$C_5H_8O_2$	254,00	145,98	198,43	225,44
-	$C_{12}H_{22}O_2$	128,28	93,38	112,39	120,57
-	$C_{14}H_{26}O_2$	112,39	84,67	100,00	106,42
Hypogäasäure, Physetoleïnsäure, Lycopodiumsäure . . .	$C_{16}H_{30}O_2$	100,00	77,44	90,07	95,25
(Asellinsäure?)	$C_{17}H_{32}O_2$	94,78	74,27	85,81	90,50
Ölsäure, Elaïdinsäure, Isoölsäure, Rapinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	90,07	71,35	81,93	86,20
Döglingsäure, Jekoleïnsäure	$C_{19}H_{36}O_2$	85,81	68,65	78,39	82,29
Erucasäure, Brassidinsäure, Isoerucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	75,15	61,65	69,40	72,43
Linolsäure, Taririnsäure, Hirseölsäure, Telfairasäure, Eläomargarinsäure . . .	$C_{18}H_{32}O_2$	181,42	143,50	164,93	173,58
Linolensäure, Isolinolensäure, Jecorinsäure	$C_{18}H_{30}O_2$	274,10	216,47	249,02	262,15
Isansäure	$C_{14}H_{20}O_2$	461,82	345,57	409,67	436,67
Therapinsäure	$C_{17}H_{26}O_2$	387,78	302,38	350,34	369,90
Rizinolsäure, Isorizinolsäure, Rizinelaïdinsäure, Rizinsäure . . .	$C_{18}H_{34}O_3$	85,23	68,28	77,91	81,76
Gemischte Triglyzeride:					
Myristopalmitooleïn . .	—	—	—	—	31,59
Oleodipalmitin	—	—	—	—	30,53
Oleodimargarin . . .	—	—	—	—	29,53
Oleopalmitostearin . .	—	—	—	—	29,53
Oleodistearin	—	—	—	—	28,60
Elaïdodistearin	—	—	—	—	28,60
Dioleostearin	—	—	—	—	58,00

[1]) Das Atomgewicht des Jods ist mit 127 eingesetzt.

abkühlen und filtriert durch ein mit einem Uhrglase bedecktes Falten filter in einen Scheidetrichter. Die ungelösten Seifen werden durch 3- bis 4-maliges Auswaschen des Kolbens mit Äther auf das Filter gebracht, wobei man jedesmal 30—40 ccm Äther anwendet. Das ätherische Filtrat wird nun mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, um die Bleiseifen zu zersetzen, wobei die Fettsäuren sofort in den Äther übergehen. Man zieht das ausgeschiedene Bleichlorid und die wäßrige Lösung ab und wäscht die Ätherschicht, bis die Waschwässer säurefrei sind. Schließlich wird die Ätherlösung durch ein kleines Faltenfilter in einen gewöhnlichen Kolben filtriert. Bestehen die flüssigen Fettsäuren vorwiegend aus Ölsäure, so kann der Äther auf dem Wasserbade verdampft werden und der Rückstand im Wasserschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Vermutet man jedoch stärker ungesättigte Fettsäuren (Leinöl, Maisöl), so muß die ätherische Lösung in einem Strome trockenen Wasserstoffes oder trockener Kohlensäure abdestilliert werden. Auf dem Filter finden sich die Seifen der gesättigten Fettsäuren, welch letztere ebenfalls durch Zersetzen mit Salzsäure gewonnen werden können.

Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß diese Trennungsmethode keine völlig genaue ist und daß daher die festen Fettsäuren stets noch ungesättigte Fettsäuren enthalten (deren Menge man annähernd durch Bestimmung der Jodzahl ermitteln kann). Auch die ätherische Lösung der Bleisalze enthält gesättigte Fettsäuren, namentlich die der flüchtigen Fettsäuren. Immerhin gibt diese Methode hinreichend genaue Resultate für die gewöhnlichen Zwecke des Handelsanalytikers. Es ist ratsam, die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren zu bestimmen, da sich aus derselben wertvolle Schlüsse auf die Zusammensetzung der Fette ziehen lassen, wenn man die vorstehende Tabelle III (S. 185) zu Rate zieht. (Vergl. auch unter No. 5 S. 188.)

4. Untersuchung der gesättigten Fettsäuren.

Von den festen Fettsäuren können gegenwärtig mit annähernder Genauigkeit nur bestimmt werden: Arachinsäure und Stearinsäure.

Arachinsäure. Die Bestimmung derselben ist erforderlich für die Erkennung des Erdnußöls oder der Gemische von Ölen, die Erdnußöl enthalten. Man löst die festen Fettsäuren, die aus 10 g Öl erhalten worden sind, in 50 ccm heißem, 90-proz. Alkohol. Falls Arachinsäure vorhanden ist, erhält man beim Abkühlen der alkoholischen Lösung eine krystallinische Masse, die aus „roher Arachinsäure", d. h. einem Gemische von Arachinsäure und Lignocerinsäure, besteht. Die Krystalle werden abfiltriert und auf dem Filter zunächst mit einer abgemessenen Menge

90-proz. Alkohol, dann mit 70-proz. Alkohol gewaschen. Letzterer löst nur geringe Mengen auf. Die Krystalle auf dem Filter werden schließlich mit siedendem absoluten Alkohol gewaschen und das Filtrat in einer Porzellanschale oder einem Kolben aufgefangen. Der Alkohol wird abgedunstet und die getrockneten Krystalle zur Wägung gebracht. Zu dem so erhaltenen Gewichte roher Arachinsäure addiert man die von dem angewandten 90-proz. Alkohol gelöste Menge, indem man der Rechnung zu Grunde legt, daß 100 ccm bei 15° 0,022 oder bei 20° 0,045 g roher Arachinsäure auflösen. Schließlich bestimmt man den Schmelzpunkt der rohen Arachinsäure, der zwischen 71—72° liegen sollte.

(Betreffs einer von Tortelli u. Ruggeri angegebenen Modifikation und deren Kritik vergl. Lewkowitsch, Chemische Technologie etc., Bd. II, S. 174.)

Stearinsäure. Die Bestimmung der Stearinsäure beruht auf dem von David angegebenen Prinzipe, daß beim Behandeln mit einer bei 0° gesättigten alkoholischen Lösung von reiner Stearinsäure alle niedrigeren festen Fettsäuren sowie auch die ungesättigten Säuren in Lösung gehen, während Stearinsäure ungelöst bleibt. Bei der Ausführung geht man entweder von den gesättigten (vergl. S. 186) oder den gesamten Fettsäuren eines Fettes aus. Es sei jedoch bemerkt, daß etwa vorhandene Arachinsäure zunächst entfernt werden muß, da sie sonst zusammen mit Stearinsäure gefunden werden würde. Hehner u. Mitchell haben dieses Prinzip zu einer in vielen Fällen brauchbaren Methode ausgebildet. Man bereitet die Stearinsäurelösung durch Auflösen von 3 g reiner Stearinsäure in 1000 ccm Alkohol vom spez. Gew. 0,8183 in einer Stöpselflasche. Die Flasche läßt man im Eisschrank über Nacht stehen, alsdann hebert man die Mutterlauge, ohne die Flasche aus dem Eiswasser herauszunehmen, ab. Hierzu bedient man sich eines zu einem kleinen Trichter erweiterten Rohres, welches in die alkoholische Lösung eintaucht; das Trichterchen ist mit feinem Linnen überbunden, um die abgeschiedenen Stearinkrystalle zurückzuhalten. Das Trichterrohr ist zweimal rechtwinklig gebogen und an eine Saugflasche angepaßt, so daß die klare Flüssigkeit mit Hilfe einer Filterpumpe rasch abgezogen werden kann.

0,5—1,0 g fester Fettsäuren — oder, falls die Fettsäuren flüssig sind, 5 g — werden in einem Kolben genau abgewogen und in 100 ccm der oben beschriebenen Stearinsäurelösung aufgelöst. Der Kolben wird über Nacht in Eiswasser stehen gelassen. Am nächsten Tage wird die Flüssigkeit umgeschüttelt, während der Kolben sich noch im Eiswasser befindet, damit sich die Krystalle absetzen, und dann noch etwa $^1/_2$ Stunde lang im Eiswasser stehen gelassen. Die alkoholische Lösung wird, wie oben beschrieben, abfiltriert und der im Kolben zurückbleibende Niederschlag

dreimal hintereinander mit je 10 ccm der auf 0° abgekühlten alkoholischen Stearinsäurelösung gewaschen. Schließlich werden die am Trichterchen haftenden Krystalle mit heißem Alkohol in den Kolben gespült. Der Alkohol wird abgedunstet, der Rückstand bei 100° getrocknet, und gewogen und auf reine Stearinsäure berechnet. Der Schmelzpunkt der Krystalle darf nur wenig unter 68,5° liegen. Für die durch die Stearinsäurelösung eingeführte Menge Stearinsäure ist eine Korrektion von 0,005 g anzubringen.

5. Bestimmung der Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure.

Aus der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren erhält man einen vorläufigen Anhalt, welche Fettsäuren zu berücksichtigen sind. Bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnis wird man hauptsächlich auf Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure zu fahnden haben. Liegt die Jodzahl bei etwa 90, so hat man es mit praktisch reiner Ölsäure zu tun; liegt jedoch die Jodzahl viel höher, so muß man die Anwesenheit von Linolsäure und Linolensäure in Betracht ziehen. Die Anwesenheit von Linolensäure wird durch die Hexabromidprobe festgestellt und ihre Menge auch annähernd quantitativ ermittelt. Hierzu verfährt man wie folgt (Hehner u. Mitchell, Analyst 1898, 13):

0,3 g der Fettsäuren werden in Eisessig gelöst und die Lösung in einem verkorkten Kolben auf 5° abgekühlt. Nun wird Brom tropfenweise zugesetzt, bis die braune Farbe nicht mehr verschwindet. Man läßt drei Stunden lang stehen, damit das Brom vollständig absorbiert werde, filtriert durch ein Asbestfilter und wäscht den Niederschlag nacheinander mit je 5 ccm abgekühltem Eisessig, Alkohol, Äther. Der Rückstand auf dem Filter wird in einem Wassertrockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet; der Schmelzpunkt des Rückstandes soll zwischen 175—180° liegen[1]). In dem Filtrate kann man die Linolsäure unter Zuziehung einer von Farnsteiner gegebenen Methode annähernd als Tetrabromid bestimmen, indem man das in der Lösung vermutlich vorhandene Gemisch von Ölsäuredibromid und Linolsäuretetrabromid durch Verdampfen des Lösungsmittels gewinnt und mit heißem Petroleumäther (der zwischen 35—67,5° siedet) behandelt. Beim Erkalten scheidet sich das Linolsäuretetrabromid größtenteils ab, während Ölsäuredibromid in Lösung bleibt. Die abfiltrierten Krystalle müssen bei etwa 112° schmelzen.

Die folgende Tabelle enthält eine Anzahl von Bestimmungen, die in meinem Laboratorium ausgeführt wurden.

[1]) Die Hexabromide der Öle der Seetiere schwärzen sich bei 200°, ohne jedoch zuvor zu schmelzen.

Öl	Hexabromidausbeuten Proz.
Leinöl (Jodzahl 181)	29,06; 29,34
- (- 184)	31,31; 30,44; 30,80
- , flüssige Säuren (Jodzahl 208)	34,9
Candlenußöl	11,53; 11,23; 12,63
Stillingiaöl	25,78
Safloröl	1,65; 0,65
Japanfischöl	23,04; 23,32
Deodorisiertes Fischöl	38,42; 39,27
Dorschleberöl, Norwegen	29,86; 30,36
Dorschleberöl, Neufundland	39,1; 37,76
Haifischleberöl	12,68; 15,08
Robbentran	19,83; 19,93
Walfischtran	12,38; 12,44
Walratöl	2,05

Betreffs fernerer Einzelheiten muß auf Lewkowitsch, Chemische Technologie der Öle, Fette und Wachse, Bd. I, S. 398 verwiesen werden.

6. Bestimmung der oxydierten Fettsäuren.

Mit dem Namen „oxydierte" Fettsäuren habe ich diejenige Klasse von Fettsäuren belegt, die sich in oxydierten Ölen und Fetten finden und sich durch ihre Unlöslichkeit in Petroleumäther von anderen Fettsäuren unterscheiden. Die „oxydierten" Fettsäuren werden nach Fahrions Methode bestimmt. 4—5 g des oxydierten Fettes oder Öles werden in der üblichen Weise mit alkoholischem Kali verseift. Der Alkohol wird abgedunstet, die Seife in heißem Wasser aufgelöst, in einen Scheidetrichter übergeführt und mit Salzsäure zersetzt. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit mit Petroleumäther (der unter 80° siedet) durchgeschüttelt und dann stehen gelassen, bis sie sich ganz in zwei Schichten geschieden hat. Die unlöslichen oxydierten Fettsäuren haften an den Wänden des Scheidetrichters oder bilden Klumpen unter der Petroleumätherschicht. Die wäßrige Lösung wird abgezogen, die Petroleumätherschicht abgegossen und die oxydierten Säuren nochmals mit Petroleumäther durchgeschüttelt, um okkludierte Fettsäuren auszuwaschen. Falls die Menge der oxydierten Fettsäuren groß ist, ist es ratsam, sie in Kalilauge zu lösen, die Seife mittels Salzsäure zu zersetzen und wie oben mit Petroleumäther auszuschütteln. Die zurückgebliebenen oxydierten Säuren werden in warmem Alkohol aufgelöst, die Lösung in eine tarierte Schale gebracht, der Alkohol abgedunstet und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

D. Untersuchung des Unverseifbaren.

Das Unverseifbare, welches, wie oben (S. 175) beschrieben, in Substanz isoliert worden ist, kann sofort weiter untersucht werden. Wenn keine Verfälschung mit Mineralöl, Harzöl oder Teeröl stattgefunden hat, wird die Menge des Unverseifbaren nur gering sein, da die in Ölen und Fetten natürlich vorkommenden unverseifbaren Substanzen zumeist weniger als 1 Proz. betragen. Bei den Wachsen ist jedoch, wie bereits oben ausgeführt, die Menge des Unverseifbaren beträchtlich — bis zu 50 Proz. Die Untersuchung des Unverseifbaren zerfällt daher in

1. die Untersuchung der natürlich vorkommenden unverseifbaren Substanzen;
2. Auffindung und Bestimmung beigemischter unverseifbarer Substanzen.

1. Untersuchung der natürlich vorkommenden unverseifbaren Substanzen.

a) In Ölen und Fetten.

Das Unverseifbare in natürlichen Ölen und Fetten besteht außer geringen Mengen von Farbstoffen, harzartigen Substanzen oder Eiweißkörpern entweder aus Cholesterin oder Phytosterin. Da, wie oben gezeigt, Cholesterin für animalische Öle und Fette, Phytosterin für vegetabilische Öle und Fette charakteristisch ist, so gibt die Untersuchung des Unverseifbaren ein Mittel an die Hand, zwischen animalischen und vegetabilischen Produkten zu unterscheiden. Liegt ein Gemisch animalischer und vegetabilischer Fette vor, so erhält man ein Gemisch beider Alkohole.

Man löst das Unverseifbare in einer möglichst geringen Menge absoluten Alkohols auf (Bömer, Zsch. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, S. 544) und stellt zum Krystallisieren hin. Sind nur geringe Mengen von Farbstoffen und harzartigen Substanzen zugegen, so erhält man in der Regel wohlausgebildete Krystalle; andernfalls löst man das Unverseifbare in 95-proz. Alkohol auf und entfernt die Farbstoffe durch Behandeln mit Tierkohle in der Wärme. Dann dunstet man das Filtrat zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf und läßt krystallisieren. Die aus der Mutterlauge herausgenommenen Krystalle werden nun unter dem Mikroskop untersucht. Wenn entweder Cholesterin oder Phytosterin allein vorhanden ist, dann kann man zumeist deren charakteristische Krystallformen, wie sie in Fig. 58 u. 59 gezeigt sind, beobachten. Sind jedoch Cholesterin und

Phytosterin zugleich vorhanden, so liefert die mikroskopische Untersuchung sehr unsichere Resultate. Bömer zeigte, daß Mischformen erhalten werden (Fig. 60), während ich in meiner eigenen Praxis häufig beim Umkrystallisieren von Cholesterin und Phytosterin nicht die Mischformen, sondern die Krystallformen beider Alkohole nebeneinander liegend fand. (Vergl. ferner Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. 1, S. 407.)

Fig. 58.

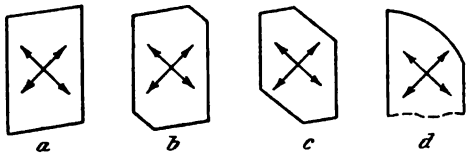


Fig. 59.

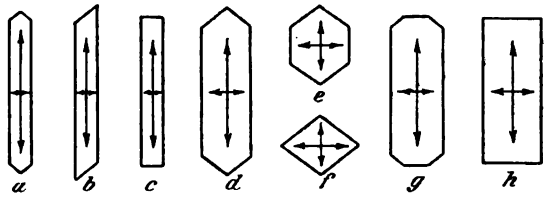
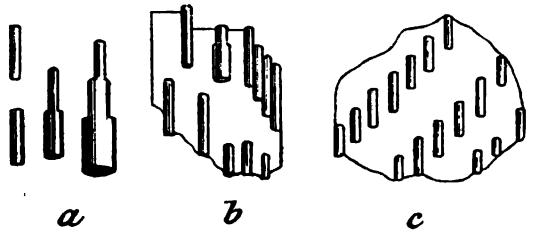


Fig. 60.



Die Unsicherheit der mikroskopischen Untersuchungsmethode wird jedoch durch die von Bömer ausgearbeitete Phytosterin-Acetatprobe beseitigt. Die alkoholische Lösung, aus welcher sich die Krystalle ausgeschieden haben, wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und in einer kleinen Schale kurze Zeit mit 2—3 ccm Essigsäureanhydrid über einer kleinen Flamme erhitzt, wobei man die Schale mit einem Uhrglase bedeckt hält. Das Uhrglas wird dann abgenommen und der Überschuß des Essigsäureanhydrids auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wird nun mit einer möglichst geringen Menge absoluten

Alkohols erwärmt und die Masse zum Krystallisieren hingestellt. Um sofortiges Erstarren oder Krystallisieren zu verhindern, werden einige ccm Alkohol zugesetzt. Die auskrystallisierten Acetate werden auf einem kleinen Filter gesammelt und mit etwas 95-proz. Alkohol gewaschen. Man bringt nun die Acetate in die Schale zurück, löst in 5—10 ccm absoluten Alkohols und läßt wieder krystallisieren. Die Krystalle werden abfiltriert und der Schmelzpunkt bestimmt. Da Cholesterinacetat bei 114,3—114,8° (korr.) schmilzt, während die aus verschiedenen Ölen und Fetten erhaltenen Phytosterinacetate zwischen 125,6—137° (korr.) schmelzen, so kann schon aus dem Schmelzpunkte der zweiten Krystallisation ein vorläufiger Schluß gezogen werden, ob nur Cholesterin oder nur Phytosterin vorliegt. In zweifelhaften Fällen ist es erforderlich, noch mehrmals umzukrystallisieren. Ist der Schmelzpunkt der fünften Krystallisation unter 116° gefunden worden, so ist die Abwesenheit von Phytosterin mit Sicherheit erwiesen.

b) In Wachsen.

Da die Wachse beträchtliche Mengen von höheren, in Wasser unlöslichen Alkoholen enthalten, die eine rasche Verseifung verhindern, ist es am besten, mit doppelt normaler alkoholischer Kalilauge unter Druck, oder einfacher mittels Natriumalkoholats, zu verseifen. Eine systematische Untersuchung des in Wachsen enthaltenen Unverseifbaren ist mit Schwierigkeiten verbunden und wird daher in der Handelsanalyse nur selten auszuführen sein. Der Leser sei daher hier auf Kap. IX der „Chemischen Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse“ von J. Lewkowitsch und auf die folgende Tabelle IV verwiesen.

Die Schmelzpunktsbestimmung des Unverseifbaren kann einen vorläufigen Anhalt über die Natur der vorliegenden Substanzen geben. Das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid gestattet, mit Sicherheit zwischen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen zu unterscheiden. Man kocht das Gemisch der unverseifbaren Substanzen mit der doppelten Menge von Essigsäureanhydrid kurze Zeit unter einem Rückflußkühler und beobachtet das Aussehen der noch heißen Lösung. Hat sich alles gelöst, so sind aliphatische Alkohole oder Cholesterin und Phytosterin vorhanden, die in ihre Acetate übergeführt worden sind. Schwimmt jedoch auf der heißen Essigsäureanhydridlösung ein ungelöstes Öl, so ist Paraffin oder Ceresin vorhanden. Die aliphatischen Alkohole bleiben zumeist auch in dem erkalteten Essigsäureanhydrid gelöst. Scheidet sich jedoch beim Erkalten aus der Lösung ein Krystallbrei aus, so kann man auf das Vorhandensein von Cholesterin und Phytosterin schließen, obwohl die Anwesenheit höherer aliphatischer Alkohole nicht ausgeschlossen ist.

Tab. IV.

Einige unverseifbare Substanzen und deren Konstanten.

	Formel	Schmelzpunkt °C.	Jodabsorption	Acetate		Gewichtszunahme beim Kochen mit Essigsäureanhydrid[1] Proz.
				Verseifungszahl	Schmelzpunkt °C.	
Paraffin, Ceresin	—	38—82	3,9—4,0[2]	—	—	0
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	50	0	197,5	22—23	17,2
Oktodecylalkohol	$C_{18}H_{38}O$	59	0	180,0	31	15,5
Cerylalkohol	$C_{27}H_{56}O$	79	0	128,1	65	10,6
Myricylalkohol	$C_{30}H_{62}O$	85	0	116,7	70	9,6
Cholesterin	$C_{26}H_{44}O$	148,5	68,3	135,5	114	11,3
Isocholesterin	$C_{26}H_{44}O$	137—138	68,3	135,5	unter 100	11,3
Phytosterin	$C_{26}H_{44}O$	137—138	68,3	135,5	125,6—137	11,3
Sitosterin	$C_{27}H_{44}O + H_2O$	137,5	—	—	127,5	?
Walratölalkohole	?	25,5—27,5	64,6—65,8[3]	161—190	—	—
Wollwachsalkohole	?	—	36	160,9	—	—
Rohwollfettalkohole	?	—	—	150,6[4]	—	—
Bienenwachsalkohole	?	75—76	—	99—103	—	6,5—7,7
Karnaubawachsalkohole	?	85	—	123	—	10,2

[1]) Lewkowitsch, Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, S. 14.

[2]) In meinem Laboratorium bestimmt.

[3]) Die Jodzahlen der Fraktionen, in welche das Alkoholgemisch getrennt wurde (Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, S. 135), wurden, wie folgt, gefunden: 1. 46,48; 2. 63,3; 3. 69,8; 4. 81,8; 5. 84,9.

[4]) Jodzahl 44,03.

2. Auffindung und Bestimmung beigemischter unverseifbarer Substanzen.

Das Vorhandensein beigemischter unverseifbarer Substanzen in Ölen und Fetten wird schon an einer abnorm niedrigen Verseifungszahl erkannt. Feste unverseifbare Substanzen, wie Paraffin und Ceresin, werden bei Abwesenheit von Wachsen durch ihren Aggregatzustand und Schmelzpunkt identifiziert. Zumeist, besonders bei flüssigen Fetten, besteht etwa beigemischtes Unverseifbares aus flüssigen Substanzen, welche einer der drei folgenden Gruppen angehören:

a) Mineralöle,
b) Harzöle,
c) Teeröle.

Alle drei Klassen von Ölen finden sich kaum nebeneinander vor. Wir brauchen daher nur das gleichzeitige Vorhandensein von Mineralöl und Harzöl, oder Harzöl und Teeröl ins Auge zu fassen.

Es sei hierbei bemerkt, daß ein gewisser Prozentsatz von Mineralölen nicht immer als Verfälschung anzusehen ist, da häufig (bei Brennölen oder Schmierölen) den fetten Ölen Mineralöl eingestandenermaßen zugemischt wird. Um die Natur des isolierten, unverseifbaren Öles näher kennen zu lernen, wird eine zur Untersuchung hinreichende Menge dargestellt und zunächst das spezifische Gewicht bestimmt. Da die in Frage kommenden Mineralöle ein spez. Gew. von 0,84—0,92, die Harzöle das spez. Gew. von 0,96—1,01 haben, während die Teeröle ein über 1,01 liegendes spez. Gew. zeigen, so kann das spezifische Gewicht, falls nur ein Öl vorliegt, einen Anhalt geben. Liegt ein Gemisch von Mineralöl und Harzöl vor, so gewährt die Liebermann-Storchsche Reaktion das sicherste Mittel, Harzöl qualitativ nachzuweisen. Hierzu wird 1—2 ccm des unverseifbaren Öles in einem Probierrohre unter leichtem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid durchgeschüttelt. Nach dem Abkühlen zieht man die untere Schicht mittels einer fein ausgezogenen Pipette ab und prüft die Lösung, wie oben (S. 181, 5) beschrieben. Bei Anwesenheit von Harzöl tritt eine prächtig violette, unbeständige Farbe auf. (Es ist zu beachten, daß Cholesterin eine ähnliche Farbenreaktion gibt.) Das Vorhandensein von Harzöl kann auch durch Bestimmung des optischen Drehungsvermögens konstatiert werden, da Mineralöle die Ebene des polarisierten Lichtes nur sehr wenig ablenken, während Harzöle ein sehr starkes Drehungsvermögen zeigen. (Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß auch die bei der Destillation des Wollfettes entstehenden Kohlenwasserstoffe, wie Lewkowitsch zuerst nachgewiesen hat, optisch aktiv sind.)

Die quantitative Bestimmung von Harzöl in Mineralöl wird am besten mittels der Valentaschen Methode ausgeführt. 10 ccm Eisessig lösen bei 50° 0,2833—0,6849 g oder 2,6—6,5 Proz. Mineralöl, während von Harzöl 1,7788 g oder 16,9 Proz. gelöst werden. Man vermischt 2 ccm des Unverseifbaren in einem Reagensglase mit 10 ccm Eisessig und hält das lose mittels eines Korkens verschlossene Rohr 5 Minuten im Wasserbade, wobei man häufig durchschüttelt. Alsdann wird durch ein angefeuchtetes Filter filtriert und der mittlere Anteil des Filtrates aufgefangen. Ein Teil desselben wird genau abgewogen und die darin enthaltene Essigsäure durch Titrieren bestimmt. Der Unterschied zwischen dem Prozentgehalt der angewandten Säure und der nun gefundenen Menge gibt die Menge des ungelösten Öles an (vergl. Lewkowitsch, Techn. der Öle und Fette, Bd. II, S. 536).

Liegt ein Gemisch von Mineralöl und Teeröl vor, so wird die Anwesenheit des letzteren mit Hilfe von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45 nachgewiesen. Teeröle geben eine durch beträchtliche Temperaturerhöhung charakterisierte Reaktion, während reine Mineralöle sich nur leicht dabei erwärmen.

Mit Hilfe der nachstehenden Tabellen V—IX[1]), die nach einem nahezu natürlichen Systeme angeordnet sind, wird es nicht schwer fallen, unter Einhaltung der Reihenfolge der im Vorangehenden beschriebenen Untersuchungsmethoden eine vorliegende Probe eines einzigen Individuums in dem Systeme aufzufinden. Eine Reihe von Beispielen, welche als Anleitung zur Untersuchung komplizierterer Probleme dienen können, finden sich in Kap. XI der „Chemischen Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse“ von J. Lewkowitsch zusammengestellt. Man vergleiche auch die im folgenden Abschnitte erwähnten speziellen Methoden.

[1]) Vollständigere Tabellen finden sich in Lewkowitsch: Laboratoriumsbuch für die Fett- und Ölindustrie. Braunschweig, 1902.

Tab. V. Vegetabilische

Klasse	Gruppe	Öl	Konstanten								
			Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-(R.) oder Reichert-Meißl-(R.-M.)zahl	Unlösliche Fettsäuren + Unverseifbares (Hehnerzahl)
			° C.		° C.	° C.	KOH mg	Proz.	$^1/_{10}$ N.-KOH ccm	Proz.
Trocknende Öle		Leinöl	15	0·9315—0·9345	— 27	— 20	192—195	171—201	—	95·5
		Tungöl, Chinesisch. (Japan.) Holzöl	15	0·9360—0·9432	unter — 17	—	193	150—165	—	92·2
		Candlenußöl (Bankulnußöl)	15·5	0·9256	—	flüssig bei — 18	192·6	163·7	—	95·5
		Hanföl	15	0·9255—0·9280	— 27	—	192·5	148	—	—
		Walnußöl	15	0·9250—0·9260	— 27·5	—	195	145	—	95·4
		Safloröl	15·5	0·9251—0·9280	—	—	186·6—193·3	129·8—149·9	1·54 (R.-M.)	95·37
		Mohnöl	15	0·9240—0·9270	— 18	—	195	133—143	0	95·2
		Sonnenblumenöl	15	0·9240—0·9258	— 18·5	—	193·5	119—135	—	95
Halbtrocknende Öle	Baumwollsamenölgruppe	Leindotteröl (Deutsches Sesamöl)	15	0·9200—0·9260	— 18	—	188	135—142	—	—
		Sojabohnenöl	15	0·9242—0·9270	— 8	—	192·7	121·7	—	95·5
		Kürbiskernöl	15	0·9237	— 15·5	—	188·4	123—130	—	96·2
		Maisöl	15·5	0·9218—0·9255	— 10 bis — 20	—	188—193	113—125	4—5 (R.-M.)	93—96
		Kapoköl	18	0·9199	—	—	181	116	—	94·9
		Baumwollsamenöl	15	0·9220—0·9250	—	3 bis 4	193—195	106—110	—	95—96
		Sesamöl	15	0·9230—0·9237	— 5	—	189—193	103—108	1·2 (R.-M.)	95·7
		Bucheckernöl	15	0·9200—0·9225	— 17	—	191—196	104—111	—	95·2
		Paranußöl	15	0·9180—0·9185	0 bis 4	—	193·4	106·2	—	—
		Curcasöl, Purgiernußöl	15·5	0·9204	— 8	—	193·2	98—110	0·5 (R.-M.)	95·3
		Crotonöl	15	0·9500	— 16	—	210—215	102—104	12—13·6 (R.-M.)	69·0
	Rübölgruppe	Ravisonöl	15·5	0·9183—0·9217	— 8	—	174—179	101—122	—	—
		Hederichöl	15	0·9175	— 8	—	174	105	—	—
		Rüböl (Colza)	15·5	0·9132—0·9168	— 2 bis — 10	—	170—179	94—102	0·3	95·1
		Schwarzsenföl	15	0·916—0·920	— 17	—	174	96—110	—	95·1
		Weißsenföl	15·5	0·914—0·916	— 8 bis — 16	—	170—174	92—97	—	96·2
		Rettigöl	15	0·9175	— 10 bis — 17·5	—	173—178	93—96	0·33 (R.-M.)	95·9
		Jambaöl	15	0·9154	— 10 bis — 12	—	172·3	95·4	—	—
Nichttrocknende Öle	Mandelölgruppe	Kirschkernöl	15	0·9234	— 19 bis — 20	—	193—195	110—114	—	—
		Aprikosenkernöl	15·5	0·9195	— 14	—	192·5	96—108	0	95·4
		Pflaumenkernöl	15	0·9160—0·9195	—5 bis — 6	—	191·5	93·3—100·3	—	—
		Pfirsichkernöl	15	0·918—0·9215	unter — 20	—	192·5	93—109	—	—
		Mandelöl	15	0·9175—0·9195	— 10 bis — 20	—	191	93—97	—	96·2
	Olivenölgruppe	Arachisöl (Erdnußöl)	15	0·9170—0·9209	— 3 bis 0	0	190—196	83—100	—	95·8
		Haselnußöl	15	0·9146—0·9170	— 17	—	192	83—90	0·99 (R.-M.)	95·6
		Olivenöl	15	0·916—0·918	— 6 bis 2	—	185—196	79—88	0·3	95
		Olivenkernöl	15	0·9184—0·9191	—	—	183	87·4	—	—
		Benöl	15	0·9120—0·9198	0	—	—	82	—	—
	Rizinusölgruppe	Traubenkernöl	15	0·935	— 10 bis — 15	—	178·5	96	0·46 (R.-M.)	92·13
		Rizinusöl	15·5	0·9600—0·9679	— 10 bis — 18	—	183—186	83—86	1·4	—

Refraktion			Variabele			Konstanten der Fettsäuren									
Butterrefraktometer		Acetylzahl	Acetylzahl	Säurezahl	Unverseifbares	Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt		Schmelzpunkt	Neutralisationszahl	Jodzahl		Refraktion	
° C.	Skalenteile			KOH mg	Proz.	° C.		° C.	Titer ° C.	° C.	KOH mg	Gesamtfettsäuren	Flüssige Fettsäuren	°C.	
20	84—90	—	3·98	0·8—3·4	0·42—1·1	15·5	0·9233	13—17	19·4 bis 20·6	17—21	197	179—182	190—201	60	1·4546
40	72·5	—													
—	—	—	—	7·6—12	0.44	—	—	31; 34	37·2	31; 43·8	188·8	144—159	—	—	—
15	76	—	9·86	8·1	0·76	—	—	13	—	20—21	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	1·08	—	—	15	16·6	18—19	—	141	—	—	—
40	64·8	—	—	—	—	—	—	16	—	16—18	—	150	167	—	—
40	65·2	—	16·1	0 33—20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	63·4	—	—	0·7—11	0·43	100	0·8886	16·5	16·2	20·5	199	139	150	60	1·4506
25	72·2	—	—	11·2	0·31	—	—	18	—	22—24	201·6	124—134	154·8	60	1·4531
—	—	—	—	—	—	—	—	14—13	—	18—20	—	136·8	165·4	—	—
—	—	—	—	4·5	0·22	—	—	24	—	28	—	119	—	—	—
25	70·2—72·5	—	—	—	—	—	—	24·5	—	28—29	197	—	—	—	—
—	—	—	7·5 bis 8·75	1·7—20·6	1·35—2·86	—	—	16—14	—	18—20	198·4	119·5	140—144	—	—
—	—	—	—	—	—	—	0·9162	24—23	—	29	191	108	—	—	—
25	67·6—69·4	—	7·6—18	0	0·73—1·64	15·5	0·9206 bis 0·9219	32—35	32—35	35—38	202—208	111—115	147—151	60	1·4460
25	68	—	—	0·23 bis 66 (!)	0·95—1·32	—	—	23·5	22·9 bis 23·8	26—32	200 4	110·45	129—136	60	1·4461
—	—	—	—	—	—	—	—	17	—	23—24	—	114	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	32—25	—	29	—	108	—	—	—
25	65	—	7·5	0·7—8·5	0·5—0·58	—	—	26·5 bis 25·7	28	27·5 bis 30·5	—	105·1	—	—	—
40	56·5	—													
27	77·5	—	19—32	—	0·55	—	—	16·7	19	—	201	111·5	—	—	—
20	73—74	—	—	4·8—12	1·45—1·66	100	0·8802	—	—	—	—	—	124·2	—	—
25	70·5—71·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	68	—	14·7	1·4—18·2	0·58—1	100	0·8758	16	12—13	16—19	185	99—103	121—125	60	1·4991
40	59·5	—	—	1·36 bis 7·35	—	—	—	15·5	—	16	—	109·6	—	—	—
40	58·5	—	—	5·4	—	—	—	—	—	15—16	—	95·3	—	—	—
40	57·5	—	—	14·5	—	—	—	15—13	—	20	—	97·1	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	16—11	—	19—21	173 9	96·1	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	15—13	—	19—21	189	109	124·7	—	—
25	66 6	—	—	0·64	—	—	—	0	—	3·4	194	103	111·5	—	—
—	—	—	—	0·55	—	—	—	15—13	—	20—22 3·5	200·5	103 (!)	98·6	—	—
25	66·1—67·2	—	—	—	—	—	—	—	13 bis 13·5	10—18	200·9	94—101	101·9	—	—
25	64·4	—	—	1·5	—	—	—	5	10·1 bis 11·8	13—14	204	93—96·5	101·7	60	1·4461
25	66—67·5	—	—	1·2 bis 32 (!)	0·54—0·94	100	0·8790	26	29·2	27·7—32	201·6	96—103	105—128	60	1·4461
—	—	—	3·2	—	0·5	—	—	19—20	—	22—24	200·6	90·3	91·3—97·6	—	—
25	62·4	—	10·64	1·9—50	0·46—1	100	0·8749	22—17	17·2 bis 26·4	24—27	193	86—90	95·5 bis 103·5	60	1·4410
—	—	—	—	2—3·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	16·2	—	—	—	20—18	—	24	187·4	99	—	—	—
25	78	148·7 bis 150	—	0·14 bis 14·61	—	15·5	0·9509	3	—	13	192·1	87—93	106·9	60	1·4546

Tab. VI. Animalische

Klasse	Gruppe	Öl	Konstanten							
			Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert- (R.) oder Reichert-Meißl- (R.-M.) zahl	Unlösliche Fettsäuren + Unverseifbares (Hehnerzahl)
			°C.		°C.	°C.	KOH mg	Proz.	1/10 N.-KOH ccm	Proz.
Öle von Seetieren	Fischöle	Menhadenöl	15·5	0·927—0·933	—4	—	190·6	139—173	1·2	—
		Sardinenöl	15	0·9330	—	—	—	161—193	—	94·5
		Japan. Sardinenöl (Japan. Fischöl)	15	0·9160	—	20—22	189·8—192·1	100—164	—	96—97
		Heringsöl	15·5	0·9202—0·939	—	—	171—194	123·5—142	—	95·64
		Stichlingöl	—	—	—	—	—	162·0	—	95·78
		Störöl	15	0·9236	—	—	186·3	125·3	—	—
		Sprottenöl	15·5	0·9284	—	—	—	—	—	—
	Leberöle	Dorschleberöl	15	0·9210—0·9270	0 bis —10	—	171·0—189	167	—	95·3
		Kabeljauleberöl	15	0·9298	—	—	188·8	154·2	—	93·3
		Skateleberöl	15	0·9307	—	—	185·4	157·3	—	94·7
		Thunfischleberöl	—	—	—	—	—	155·9	—	95·79
		Haifischleberöl (Arktisch)	15	0·9163	—	—	161·0	114·6	—	86·9
		Sejleberöl	15	0·925	—	—	177—181	137—162	—	—
		Seehechtleberöl	15·5	0·9270	—	—	—	—	—	—
		Rochenleberöl	15·5	0·9280	—	—	—	—	—	—
		Lingleberöl	15	0·9200	—	—	184·1	132·6	—	—
	Trane	Robbentran	15	0·9155—0·9263	—2 bis —3	—	189—196	127—141	0·07—0·22	96·45
		Walfischtran	15·5	0·9250	unter —2	—	188·0	121—136	0·7—2·04	93·5
		Delphintran (Körperöl)	15	0·9180	unter —3	—	197·3	99·5	5·6	93·07
		Delphintran (Kinnbackenöl)	—	—	—	—	290	33·8	65·92	66·28
		Meerschweintran (Körperöl)	15	0·9258	—16	—	195	—	23·5	—
		Meerschweintran (Kinnbackenöl)	15	0·9258	—	—	254—272	22—50	47·77—65·8	70·23
Öle von Landtieren		Hammelklauenöl	15	0·9175	0—15	—	194·7	74·2	—	—
		Pferdefußöl	15	0·913—0·927	—	—	195·9	73·8—90	—	—
		Ochsenklauenöl	15	0·914—0·916	0—15	—	194·3	69·3—70·4	—	—
		Eieröl	15	0·9144	8—10	22·25	184·4—190·2	68·5—81·6	0·40—0·7 (R.-M.)	95·16

Öle. Tab. VI.

Variabele					Konstanten der Fettsäuren									
Refraktion Butterrefraktometer		Acetylzahl	Säurezahl	Unverseifbares	Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt		Schmelzpunkt	Neutralisationszahl	Jodzahl		Refraktion	
°C.	Skalenteile		KOH mg	Proz.	°C.		°C.	Titer °C.	°C.	KOH mg	Gesamt-Fettsäuren	Flüssige Fettsäuren	°C.	
—	—	—	11·6	1·6—2·2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	4—21	0·52—0·86	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	13·0	10—35	3·48—3·6	—	—	—	28·2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1·8—44	0·99—10·7	—	—	—	—	—	178·5	—	—	—	—
—	—	—	21	1·78	—	—	—	—	—	181·5	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	75	4—8	1—25	0·54—7·83	—	—	—	18·4—24·3	21—25	204—207	130·5—170	—	60	1·4521
—	—	—	—	1·1	—	-	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	10·6	—	0·97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0·2—34	1·0—1·8	—	—	—	—	—	177·0	—	—	—	—
—	—	11·9	—	10·2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1·26—1·68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	11·0	2·23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	16·5	1·9—40	0·38—1·4	—	—	—	15·5—15·9	22—23	193·2	—	—	—	—
25	70	—	0·5—37	0·92—3·72	100	0·8922	—	23·9	27·0	—	131·2	144·7	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	3·7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	5·0	16·4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	21·1	—	—	—	—	—	—
—	—	13·0	—	—	—	—	—	23·6	—	—	—	—	—	—
—	—	22·0	—	—	—	—	—	26·1—26·5	29·8—30·8	—	61·98—63·26	—	—	—
25	68·5	—	1·2	1·7	—	—	—	—	34—39	194·9	72·9	—	—	—

Tab. VII. Vegetabilische

Klasse	Gruppe	Fett	Konstanten							
			Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert- (R.) oder Reichert-Meißl- (R.-M.) zahl	Unlösliche Fettsäuren + Unverseifbares (Hehnerzahl)
			°C.		°C.	°C.	KOH mg	Proz.	$^1/_{10}$ N.-KOH ccm	Proz.
Vegetabilische Fette		Lorbeeröl	15	0·9332	25	32—34	197·9	68—80	1·6	—
		Mahuabutter	100 (100 = 1)	0·8981	19—22	28—31	190—194	53—67	0·5—0·9 (R.-M.)	94·82
		Mowrahsamenfett (M.-Butter)	15	0·9175	36	42	188—192	50—62	—	94·76
		Sheabutter (Galambutter)	15	0·9175	17—18	25·3	179—192	56·6	—	94·76
		Palmöl	15	0·921—0·9245	—	27—42·5	196—202	51·5	0·5	94·97
		Chinesischer Talg	15	0·9180	27—31	36—46	200·3	28—37	—	—
		Macassaröl	15	0·9240	10	22	221·5	48—55	—	91·5
		Muskatbutter	15	0·945—0·996	41—42	38—51	154—191	40—52 (50—81)	1—4·2 (R.-M.)	—
		Mkányifett	15	0·9298	38	40—41	190·5	41·9	1·21 (R.-M.)	95·65
		Malabartalg	15	0·9150	30·5	36·5	188·7—192	38·2	—	0·2—0·44 (R.-M.)
		Kakaobutter	15	0·9500—0·976	23—21·5	28—33	193·55	32—41	0·2—0·8 (R.-M.)	94·59
		Kokumbutter (Goabutter)	40 (15 = 1)	0·8952	37·6—37·9	41—42	187—191	33·6	0·1—1·5 (R.-M.)	95·1
		Borneotalg	—	—	—	35—42	—	(31?)	—	—
		Dikaöl (Obaöl, Wild-Mangoöl)	—	0·8200	34·8	41·6	—	31·1	—	—
	Kokosnußölgruppe	Mocayaöl	—	—	22	24—29	240·6	24·63	7·0 (R.-M.)	—
		Maripafett	100 (15·5 = 1)	0·8686	24—25	26·5—27·0	270·5	17·35	4·45 (R.-M.)	88·88
		Palmkernöl	15 (15·5 = 1)	0·9520	20·5	23—28	242—250	13—14	5—6 (R.-M.)	87·6—91·1
		Kokosnußöl	40 (15·5 = 1)	0·9115	22—14	21—24	246—260	8—9·5	7—8·4 (R.-M.)	88·6—90
		Myrtenwachs	15	0·995	39—43	40—44	208·7	10·7	—	—
		Japanwachs	15	0·9700—0·980	48·5—53	50—54	217—237·5	4·9—8·5	—	90·6

Fette. Tab. VII.

Refraktion Butterrefraktometer		Variabele			Konstanten der Fettsäuren								Refraktion	
		Acetylzahl	Säurezahl	Unverseifbares	Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt		Schmelzpunkt	Neutralisationszahl	Jodzahl			
°C.	Skalenteile		KOH mg	Proz.	°C.		°C.	Titer °C.	°C.	KOH mg	Gesamtfettsäuren	Flüssige Fettsäuren	°C.	
—	—	—	26·3	—	—	—	—	15·1	—	—	81·8	—	—	—
40	52·1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	34·56	—	—	—	38—40	40·3	45	—	56·6	—	—	—
—	—	—	29·4	3·5	—	—	38	53·8	58	—	56—57·2	—	—	—
—	—	18	24—200	—	100	0·8701	—	35·2—45·5	47—50	205·6	53·3	94·6	—	—
—	—	—	2·2—7·5	—	—	—	—	45·2—53·5	53—57	182—208	30—39	—	—	—
—	—	—	6·2—35·4	3·12	—	—	—	51·6—53·2	52—55	191·6	50—58	103·2	—	—
40	48—85	—	17—44·8	—	—	—	40	35·9	42·5	—	—	—	—	—
—	—	—	23·3	—	—	—	57·5	61·5	59—61·5	—	42·1	—	—	—
—	—	—	38	—	—	—	54·8	—	56·6	—	—	—	—	—
40	46—47·8	2·8	1·1—1·88	—	—	—	47—45	48·3	48—50	190	33—39	—	60	1·422
25	1·4628	—	21	—	—	—	59·4	—	60—61	198·9	—	—	—	—
—	—	—	20	—	—	—	53·5—54	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	19·6		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	22—20	—	23—25	254	—	—	—	—
—	—	—	—	—	100 (15·5 = 1)	0·8230	25	—	27·5—28·5	—	12·15	—	—	—
40	36·5	1·9—8·4	8·36	—	—	—	—	20·5—25·5	25—28·5	258—264	12·0	—	60	1·4310
40	+ 34	0·9—12·3	5—50	—	98—99 (15·5 = 1)	0·8354	20—16	22·5—25·2	25—27	258—266	8·4—9·3	18·6	60	1·4295
—	—	—	3—4·4	—	—	—	46	—	47·5	230·9	—	—	—	—
—	—	27—31·2	7·33	1·1—1·63	98—99 (15·5 = 1)	0·8480	53·0—56·5	59·4	56—62	213·7	—	—	—	—

Tab. VIII. Animalische

Klasse	Gruppe	Fett	Konstanten									
			Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-(R.) oder Reichert-Meißl-(R.-M.)zahl	Unlösliche Fettsäuren + Unverseifbares (Hehnerzahl)	Refraktion Butterrefraktometer	
			°C.		°C.	°C.	KOH mg	Proz.	1/10 N.-KOH ccm	Proz.	°C.	Skalenteile
Animalische Fette	Trocknende Fette	Eisbärfett	15	0·9256	—	—	187·9	147	—	—	—	—
	Halbtrocknende Fette	Auerhahnfett	15	0·9296	—	—	201·6	121·1	2·1	—	—	—
		Hasenfett	15	0·9349	17—23	35—40	200·9	102·2	1·59	95·4	40	49
		Kaninchenfett (wild)	15	0·9393	17—22	35—38	199·3	99·8	0·7	—	—	—
		Kaninchenfett (zahm)	15	0·9342	22—24	40—42	202·6	67·6	2·8	95·5	40	49
		Wildentenfett	—	—	15—20	—	198·5	84·6	1·3	—	—	—
		Hausentenfett	—	—	22—24	36—39	—	58·5	—	—	—	—
		Pferdefett	15	0·9189	43—30	34—54	195—197	71—86	0·2—0·4	95—96	40	53·7
	Nichttrocknende Fette	Pferdemarkfett	15	0·9204—0·9221	24—20	35—39	199·8	79·1	1	—	—	—
		Gänsefett (Hausgans)	15	0·9274	18—20	32—34	193·1	67—71	0·98	95	40	50—50·5
		Wildgansfett	15	0·9158	18—20	—	196	99·6	0·2—0·3 (R.-M.)	—	—	—
		Schweinefett	15	0·934—0·938	27·1 bis 29·9	36 bis 40·5	195·4	50—70	—	93—96	40	48·6 bis 51·2
		Wildschweinfett	15	0·9424	22—23	40—44	195·1	76·6	0·68	—	—	—
		Rindermarkfett	15	0·9311—0·9380	31—29	37—45	199	55·4	1·1	—	—	—
		Knochenfett	15	0·914—0·916	15—17	21—22	190·9	46—55·8	—	—	—	—
		Rindstalg	15	0·948—0·952	35—27	45—40	193·2 bis 200	38—46	0·25	95·6	40	49
		Hammeltalg	15	0·937—0·953	36—41	44—45	192—195·2	35—46	—	95·5	—	—
		Butterfett	15	0·926—0·940	20—23	28—33	227	26—38	13·5 bis 15·2	86·5 bis 89·8	40	41—42
		Hirschtalg	15	0·9670	39—48	49—52	199·9	30·5—25·7	1·66	—	40	44·5

Tab. IX.

Klasse	Gruppe		Wachs	Konstanten					
				Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
				°C.		°C.	°C.	KOH mg	Proz.
Wachse	Flüssige Wachse		Walratöl	15	0·8799—0·8835	—	—	125·2—132·6	81—90
			Döglingtran	15	0·8764	—	—	123—135·9	67—82·1
	Vegetabilische Wachse		Karnaubawachs	15	0·990—0·999	80—81	85—86	79—95	13·5
	Animalische Wachse		Wollwachs (Wollfett)	17	0·9413—0·9449	30—30·2	31—35	102·4	17·1—28·9
			Bienenwachs	15	0·964—0·970	60·5—62·8	61·5—64·4	90—98	7·9—11
			Walrat	15	0·905—0·960	42—47	42—49	123—135	—
			Insektenwachs (Chinesisch. Wachs)	15	0·926—0·970	80·5—81	80·5—83	80·5—93	—

Fette. **Tab. VIII.**

Variabelen			Konstanten der Fettsäuren									
Acetylzahl	Säurezahl	Unverseifbares	Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt		Schmelzpunkt	Neutralisationszahl	Jodzahl		Refraktion	
	KOH mg	Proz.	° C.		° C.	Titer ° C.	° C.	KOH mg	Gesamtfettsäuren	Flüssige Fettsäuren	° C.	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	5·9	—	15	0·9374	25—28	—	30—33	199·3	120	—	—	—
—	2·73	—	15	0·9361	36—40	—	44—47	209	93·3	—	40	Butterrefr. 36
—	7·2	—	15	0·9246	35—36	—	39—41	209·5	101·1	—	—	—
—	6·2	—	15	0·9264	37—39	—	40—42	218·1	64·4	—	40	Butterrefr. 36
—	1·5	—	—	—	30—31	—	36—40	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0—2·44	—	—	—	37·7	33·7	37·5—39·5	202·6	84—87	—	—	—
—	1	—	15	0·9182—0·9289	36—34	—	42—44	210·8 bis 217·6	71·8 bis 79·2	—	—	—
—	0·59	—	15	0·9257	31—32	—	38—40	202·4	65·3	—	—	—
—	0·86	—	15	0·9251	33—34	—	34—40	196·4	65·1	—	—	—
2·6	0·54 bis 1·28	0·23	99	0·8445	39	41—42	43—44	201·6	64	92·1[1] — 90—106[2]	60 — 22	1·4395 Oleorefr. — 30
—	2·6	—	15	0·9338	32·5—33·5	—	39—40	203·6	81·2	—	—	—
4·2	1·6	—	15	0·9300—0·9399	37·9—38	—	44—46	204·5	55·5	—	—	—
11·3	29·6—53	0·5-1·8	—	—	28	—	30	200	55·7—57·4	—	—	—
2·7—3·6	3·5—50	—	100 (100 = 1)	0·8698	—	37·9 bis 46·2	43—44	197·2	41·3	92·4	60	1·4375
—	1·7—14	—	—	—	41	40·15-43·2	49—50	210	34·8	92·7	60	1·4374
1·9—3·6	0·45 bis 35·38	—	37·75 (15·5 = 1)	0.9075	33—38	—	38—40	210—220	28—31	—	60	1·437
—	3·5	—	15	0·9685	46—48	—	50—52	201·3	23·6	—	—	—

[1]) Europäische Schmalze. [2]) Amerikanische Schmalze.

Wachse.

			Variabelen		Konstanten der Fettsäuren							
Reichert- (R.) oder Reichert-Meißl- (R.-M.) zahl	Refraktion Butterrefraktometer		Acetylzahl	Säurezahl	Fettsäuregehalt	Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt		Schmelzpunkt	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl
$^1/_{10}$ N.-KOH ccm	° C.	Skalenteile		KOH mg	Proz.	°C.		° C.	Titer ° C.	° C.		Proz.
1·3	40	46·2	4·5—6·4	—	60—64	15·5	0·899	16·1	11·1—11·9	13·3	281—294	83·2—85·6
1·4	—	—	4·1—6·4	—	61—65	—	—	10	8·3—8·6	10·3—10·8	—	82·7
—	—	—	55·24	4—7	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	23·3	—	59·8	—	—	40	—	41·3	327·5	17
0·34—0·54	62	29·5—30	15·24	16·3—21·2	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2·63	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Spezielle Methoden der Öl- und Fettindustrie.[1])

Von

Dr. J. Lewkowitsch.

I. Ölsaaten, Ölkuchen, Rohfette etc.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Rohmaterialien der Öl- und Fettindustrie werden dieselben in möglichst fein zerkleinertem Zustand mit Äther, Petroläther oder ähnlichen Lösungsmitteln extrahiert. Das Zerkleinern der harten Ölsaaten kann durch Quetschen im Porzellanmörser geschehen, den man, um bereits ausgeflossenes Fett nicht zu verlieren, nachher mit dem Extraktionsmittel ausspült. Auch mittels einer gewöhnlichen Kaffeemühle lassen sich Ölsaaten gut vermahlen, doch sind dabei Verluste an Öl nicht ganz zu vermeiden. Eine kleine Laboratoriumsmühle, deren Dimensionen es erlauben, sie mitsamt der in ihr gemahlenen Probe in den Extraktionsapparat zu bringen, hat Max Lehmann (Chem.-Ztg. 1894, 412) konstruiert. Ist der Feuchtigkeitsgehalt der Substanzen ein beträchtlicher, so werden dieselben, wo dies ohne Veränderung des Fettes angängig ist, zuvor im Trockenschrank getrocknet. Ist aber eine Oxydation oder der Verlust flüchtiger Anteile hierbei zu befürchten, so gelingt die Extraktion des Fettes auch aus den feuchten Substanzen bei Verwendung von Petroläther (vollkommen unterhalb 80° siedend). Äthyläther, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform sind nur bei trocknen Substanzen zu verwenden.

Von den vielen vorgeschlagenen Extraktionsapparaten erfreut sich derjenige von Soxhlet weitester Verbreitung; er ist in Figur 61 abgebildet. Man füllt eine gewogene Menge (20—50 g) der Substanz in eine Hülse aus Filtrierpapier, die man entweder fertig beziehen oder durch Rollen des Papiers um ein zylindrisches Holzstück selbst herstellen kann. Alsdann verbindet man das Rohr *B* mit einem Kölbchen

[1]) Behufs weiterer Information über die hier behandelten Gegenstände vergl. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Braunschweig 1905.

von 100—200 ccm Inhalt, gießt das Extraktionsmittel bei *A* auf, bis es durch den Heber *D* abfließt, gibt noch eine weitere kleine Menge hinzu, verbindet *A* mit einem Rückflußkühler und erwärmt das Kölbchen auf dem Wasserbade.

Bei Anwendung dieser Form des Extraktors ist man stets im Zweifel, wann die Extraktion beendet ist, und sie dauert daher meist länger als erforderlich, so daß Zeit und auch Lösungsmittel verloren werden. Daher bedient man sich mit Vorteil der von Lewkowitsch (Journ. Chem. Soc. 1889, 360) angegebenen, durch Figur 62 erläuterten Form des Soxhletschen Apparates; nach gewissen Zeitintervallen wird eine Probe in ein Uhrglas entnommen und auf etwaigen Fettgehalt durch Verdunstenlassen geprüft.

Fig. 61.

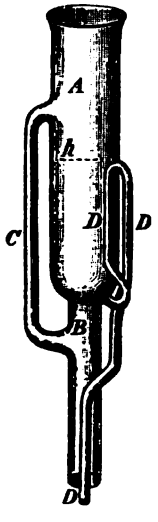
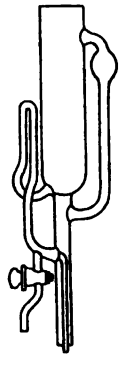


Fig. 62.



Ist die Extraktion beendet, so hört man mit dem Erwärmen auf, destilliert den Inhalt des Kölbchens auf dem Wasserbade ab, trocknet und wägt. Da Äthyläther aus feuchten Substanzen nicht nur beträchtliche Mengen Wasser, sondern auch Nichtfette zu lösen vermag, so tut man gut, bei Verwendung desselben nach dem Abdestillieren das Fett nochmals mit Petroläther aufzunehmen.

Das Trocknen kann in der Weise geschehen, daß man das Kölbchen einige Stunden in einen auf 100—105° geheizten Trockenkasten legt. Bei trocknenden Ölen erhitzt man dasselbe in einem Ölbade auf diese Temperatur und läßt mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korks einen langsamen Strom trockener Kohlensäure oder Wasserstoffs über die Oberfläche des geschmolzenen Fettes streichen. Die Natur des extrahierten Fettes wird nach den im vorigen Kapitel besprochenen Methoden bestimmt. Bei Ölsaaten und Ölkuchen lehrt eine genaue mikroskopische Betrachtung deren Herkunft, Reinheit etc. kennen. Es muß in dieser Hinsicht auf Spezialwerke, wie J. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, S. 244 und 278 ff. verwiesen werden.

II. Speiseöle, Speisefette.

Die Untersuchung der Speiseöle wird nach den im vorigen Kapitel angegebenen Methoden ausgeführt. Zumeist handelt es sich darum, in Tafelölen, die unter dem Namen Olivenöl verkauft werden, Baumwollen-

samenöl und Erdnußöl nachzuweisen. Von Wichtigkeit ist die Bestimmung der Säurezahl, obwohl auf Grund einer etwas hohen (über 2 liegenden) Säurezahl allein eine Probe nicht verurteilt werden sollte. Ausschlaggebend muß vielmehr stets die Schmackhaftigkeit sein. Von den Speisefetten seien hier kurz die folgenden besprochen:

1. Butter. Hier kann nur die Untersuchung des Butterfettes behandelt werden. Zunächst wird das Butterfett durch Schmelzen der Probe und Abgießen des geschmolzenen, klar abgeschiedenen Fettes durch ein trocknes Faltenfilter dargestellt. Als Vorprobe dient die Refraktometeranzeige (S. 155). Von Wichtigkeit ist die Bestimmung der Reichert-Wollnyschen Zahl (S. 167), die bei einer normalen Butter oberhalb 24 liegen sollte. Ist eine niedrigere Zahl beobachtet worden, so ist der Verdacht einer Fälschung mit anderen tierischen Fetten oder mit pflanzlichen Fetten begründet, falls nicht etwa eine „anormale" Butter vorliegt. Erstere werden meist in der Form von Margarine der Butter einverleibt. War die benutzte Margarine mit dem gesetzlich vorgeschriebenen Sesamölgehalt hergestellt worden, so gibt der positive Ausfall der Baudouinschen Reaktion (S. 180) den nötigen Fingerzeig; anderenfalls muß man die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, der Verseifungszahl etc. als weitere Kennzeichen heranziehen (vergl. Lewkowitsch, Chem. Tech. u. Analys. Bd. II, S. 441), sowie auch, da Margarine zumeist pflanzliche Fette enthält, die Phytosterinacetatprobe ausführen.

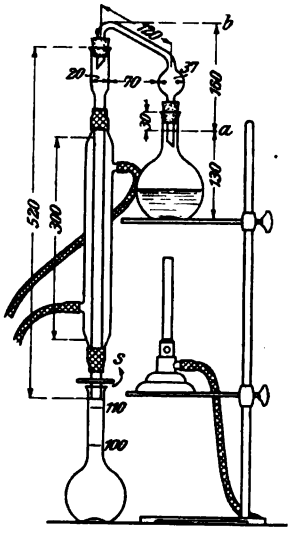
Mit Hilfe der letztgenannten Probe werden pflanzliche Fette am raschesten erkannt. Von Wichtigkeit ist der Nachweis geringer Mengen von Kokosnußöl in Butterfett. Hierfür bediene man sich der Polenskeschen Methode (Arbeit. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1904, 543), die mangels besserer Methoden als eine Ergänzung der Phytosterinacetatprobe anzusehen ist.

Man verseift 5 g des filtrierten Butterfettes nach dem Leffmann-Beamschen Verfahren mit 20 g Glyzerin und 2 ccm Natronlauge (bereitet aus gleichen Teilen Natronhydrat und Wasser) in einem 300 ccm-Kolben durch Erhitzen über freiem Feuer. Die Lösung läßt man bis unter 100° abkühlen, setzt 90 ccm Wasser hinzu und löst die Seife durch Erwärmen auf dem Wasserbade bei etwa 50°. Die Lösung soll klar und fast farblos sein. Falls eine braune Lösung erhalten wird, muß der Versuch verworfen werden. Zu der heißen Seifenlösung setzt man 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure in 1,000 ccm Wasser) und etwas gepulverten Bimsstein hinzu. Der Kolben wird unmittelbar darauf an dem Kühler befestigt. Der zu verwendende Apparat muß genau in allen Einzelheiten den in Fig. 63 gegebenen Dimensionen entsprechen. Die Wärmezufuhr muß so gehandhabt werden, daß innerhalb 19 bis 20 Minuten 110 ccm abdestilliert werden. Der

Kühlwasserzufluß ist derart zu regulieren, daß das Destillat nicht bei einer höheren Temperatur als 20 bis 23° in den 110 ccm-Kolben abtropft. Sobald 110 ccm überdestilliert sind, wird der 110 ccm-Kolben entfernt und durch einen Maßzylinder von 20 ccm Inhalt ersetzt.

Das Destillat darf nicht durchgeschüttelt werden. Man senkt den Kolben fast vollständig in Wasser von 15° ein; nach etwa 5 Minuten wird der Hals des Kolbens leicht erschüttert, so daß die an der Oberfläche schwimmenden Öltropfen an die Wandungen des Halses gebracht werden. Nach etwa weiteren 10 Minuten beobachtet man die Konsistenz der unlöslichen Säuren und konstatiert, ob sie eine feste oder halbfeste Masse oder ölige Tropfen bilden. Der Kolbeninhalt wird dann durchgemischt, indem man den verschlossenen Kolben vier- oder fünfmal umkehrt, energisches Durchschütteln jedoch vermeidet. 100 ccm werden durch ein Filter von 8 ccm Durchmesser abfiltriert und mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge titriert, genau so, wie bei dem Reichertschen Verfahren S. 167. Um die lösliche Säure vollständig zu entfernen, wird das Filter dreimal hintereinander mit je 15 ccm Wasser gewaschen, die nacheinander durch das Kühlrohr, den Maßzylinder von 20 ccm Inhalt und den 110 ccm-Kolben hindurchgespült worden waren. Das Kühlrohr, der Maßzylinder und der 110 ccm-Kolben werden dann in derselben Weise dreimal hintereinander mit je 15 ccm neutralisiertem 90-proz. Alkohol gewaschen, wobei man die Waschflüssigkeit gut ablaufen läßt, ehe eine neue Quantität auf das Filter gebracht wird. Das alkoholische Filtrat wird schließlich mit $^1/_{10}$N.-Alkali titriert. In der folgenden Tabelle I ist eine Anzahl der von Polenske veröffentlichten Werte für reine Butterfette und dieselben Butterfette mit Zusätzen von 10, 15 und 20 Proz. Kokosnußöl wiedergegeben. (Einstweilen ist der von Polenske eingeführte Ausdruck „neue Butterzahl" von mir vermieden worden.)

Fig. 63.



Polenske beansprucht, mit Hilfe dieser Tabelle in annähernd quantitativer Weise die einer verfälschten Butter zugemischte Menge von Kokosnußöl bestimmen zu können, indem er sich auf die aus den angegebenen Zahlen ableitbare Forderung stützt, daß die für die Neutralisation der unlöslichen Fettsäuren erforderliche Menge von Alkali durch Zusatz von 1 Proz. Kokosnußöl um 0,1 ccm erhöht wird.

Tab. I.

Nummer	Anzahl ccm $^1/_{10}$ N.-KOH, die erforderlich sind für die Neutralisation der							
	lösl. flücht. Säuren (Reichert-Meißlzahl)	unlöslichen flüchtigen Säuren	lösl. flücht. Säuren (Reichert-Meißlzahl)	unlöslichen flüchtigen Säuren	lösl. flücht. Säuren (Reichert-Meißlzahl)	unlöslichen flüchtigen Säuren	lösl. flücht. Säuren (Reichert-Meißlzahl)	unlöslichen flüchtigen Säuren
	Reines Butterfett		Dasselbe Butterfett, mit 10 Proz. Kokosnußöl versetzt		Dasselbe Butterfett, mit 15 Proz. Kokosnußöl versetzt		Dasselbe Butterfett, mit 20 Proz Kokosnußöl versetzt	
1	19,9	1,35	18,7	2,4	18,1	2,9	17,6	3,3
2	21,1	1,4	19,7	2,3	19,2	3,0	18,5	3,6
3	22,5	1,5	21,0	2,5	20,4	2,9	19,8	3,5
4	23,3	1,6	22,0	2,5	21,5	3,1	21,0	3,7
5	23,4	1,5	22,3	2,4	21,7	3,1	21,2	3,7
6	23,6	1,7	22,5	2,5	21,9	3,3	21,4	4,0
7	24,5	1,6	23,3	2,5	22,4	3,1	21,7	3,7
8	24,7	1,7	23,8	2,9	22,9	3,5	22,1	3,9
9	24,8	1,7	23,5	2,7	22,7	3,2	—	—
10	24,8	1,6	23,4	2,5	22,8	3,0	22,1	3,6
11	25,0	1,8	23,0	2,7	23,3	3,1	21,8	3,6
12	25,1	1,6	23,5	2,5	23,1	3,0	22,5	3,8
13	25,2	1,6	23,4	2,6	22,9	3,0	22,3	3,7
14	25,3	1,8	24,0	2,9	23,5	3,5	22,6	4,1
15	25,4	1,9	24,2	3,0	23,7	3,6	22,6	4,1
16	25,6	1,7	24,1	2,7	23,3	3,1	22,7	3,7
17	25,4	1,7	23,8	2,6	23,0	3,1	—	—
18	26,2	1,9	25,0	3,1	24,2	3,6	23,6	4,0
19	26,5	1,9	25,0	2,9	24,1	3,5	23,2	4,1
20	26,6	1,8	25,4	2,9	24,6	3,3	23,9	3,8
21	26,7	2,0	25,2	3,2	24,5	3,6	23,7	4,2
22	26,8	2,0	24,8	3,0	24,2	3,4	23,5	4,0
23	26,9	2,1	25,2	2,9	24,1	3,6	23,2	4,2
24	26,9	1,9	24,9	2,9	24,0	3,3	23,3	4,0
25	27,5	1,9	25,7	2,7	24,9	3,3	24,0	3,9
26	27,8	2,2	26,0	3,1	25,0	3,7	—	—
27	28,2	2,3	26,1	3,1	25,1	3,8	24,5	4,4
28	28,4	2,3	26,5	3,5	25,7	4,0	25,1	4,5
29	28,8	2,2	26,8	3,3	26,0	3,9	—	—
30	28,8	2,5	27,1	3,5	26,3	4,0	25,4	4,7
31	29,4	2,6	27,6	3,8	26,9	4,2	—	—
32	29,6	2,8	27,5	3,8	26,2	4,2	25,5	4,9
33	29,5	2,5	27,4	3,5	26,6	4,1	25,4	4,7
34	30,1	3,0	27,8	3,8	26,9	4,4	26,2	5,0

Ein Beispiel möge die Berechnungsweise erklären: Angenommen, eine Probe von Butterfett ergab die Reichert-Meißl-Zahl 24,5 und erforderte für die Neutralisation der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren 3,0 ccm Dezinormalalkali. Die unlöslichen flüchtigen Fettsäuren waren von flüssiger Konsistenz. Gemäß der Tabelle I verlangt ein reines Butterfett von der Reichert-Meißl-Zahl 24,5 nur 1,6 ccm Dezinormalalkali für die Neutralisation der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren; daher war ein Überschuß von 3,0 — 1,6 = 1,4 für die Neutralisation der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren erforderlich; die vorliegende Probe muß daher als mit Kokosnußöl verfälscht angesehen werden. Da je 0,1 ccm als 1 Proz. zugesetzten Kokosnußöles entsprechend angenommen wurde, so würde die Probe 14 Proz. Kokosnußöl enthalten. Beispiele 15 und 22 der vorstehenden Tabelle (24,2, 3,0 und 24,8, 3,0) deuten auf einen Zusatz von 10 Proz. Kokosnußöl hin. Die Probe, welche diese Zahlen lieferte, enthielt tatsächlich 10 Proz. Kokosnußöl. (Eine auf demselben Prinzipe beruhende, nur in der Ausführung abweichende Methode ist von Müntz und Coudon [Annal. de l'Inst. Nation. Agronom. 1904] beschrieben worden.)

2. Margarine. Die Untersuchung des Margarinefettes erstreckt sich zunächst auf den Nachweis des gesetzlich vorgeschriebenen Sesamölzusatzes mittels der Baudouinschen Reaktion (S. 180) und die Bestimmung der Reichert-Wollnyschen Zahl. War die gesetzlich vorgeschriebene Milchmenge bei der Darstellung der Margarine nicht überschritten worden, so darf die Reichert-Wollnysche Zahl nicht höher als 2 sein. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn die Margarine kein Kokosnußöl enthielt. Seitdem aber letzteres in der Margarinefabrikation verwendet wird, muß erforderlichen Falles die Reichertsche Methode durch die Polenskesche ergänzt werden.

3. Schweinefett; Kunstschmalz; Schmalzsurrogate. Die Prüfung des Schweinefettes auf Reinheit und der Nachweis von Surrogaten gehören zu den wichtigsten Aufgaben der Speisefettuntersuchung. Man beobachte zunächst die Refraktion im Butterrefraktometer und bestimme die Jodzahl des Fettes, sowie der flüssigen Fettsäuren. Geben diese Anlaß zu einem Verdachte, so fahnde man auf die Anwesenheit von vegetabilischen Ölen und Fetten mittels der Phytosterinacetatprobe (S. 191). Vermutet man Kokosnußöl oder Palmkernöl, so bestimme man die Reichert-Meißlsche (Reichert-Wollnysche) Zahl (S. 167), sowie auch zur Bestätigung das Verhältnis der löslichen flüchtigen Säuren zu den unlöslichen flüchtigen Fettsäuren (Polenskes Methode S. 208).

Der Nachweis von Talg oder Rindsstearin ist ein schwierigeres Problem, betreffs dessen auf die Monographie „Schweinefett" in Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette u. Wachse, Bd. II, S. 380 verwiesen werden muß.

4. Schokoladenfette, Kakaobuttersurrogate. Unter ersterem Namen fasse ich alle diejenigen Fette zusammen, die zur Fabrikation billiger Schokolade als Ersatz der teuren Kakaobutter dienen. Zumeist sind dies „Kokosnußölstearin" und „Palmkernstearin", die an ihrer niedrigen Jodzahl und hohen Verseifungszahl, sowie an der Reichert-Meißlschen Zahl erkannt werden. Von Wichtigkeit für die Bewertung ist die Bestimmung des Schmelzpunktes des Fettes sowie der Titertest der Fettsäuren.

III. Wollöle, Wollspicköle, Wollschmälzöle.

Unter diesen Handelsnamen versteht man Öle, die zum Einfetten — Schmälzen — der Wollfaser vor dem Spinnen und Weben benutzt werden. Diese Öle sind entweder reine fette Öle (Olivenöl, Schmalzöl, Ochsenklauenöl) oder Ölsäure oder Gemische derselben mit unverseifbaren Ölen (Mineralöle, Wollfettkohlenwasserstoffe).

Der Wert dieser Öle hängt ab von der Leichtigkeit, mit der sie beim Walken von der Faser entfernt werden, sowie ferner von ihrer Feuergefährlichkeit.

Der quantitative Nachweis des Unverseifbaren (S. 175) gewährt einen Anhalt. Dieser wird auch von den Feuerversicherungsgesellschaften verlangt, da je höher der Gehalt an Unverseifbarem, desto höher die Versicherungsprämie bemessen wird.

Die Feuergefährlichkeit wird durch Bestimmung des Flammpunktes (S. 31 u. 109) ermittelt; außerdem wird besonders bei reinen fetten Ölen und reinen Fettsäuren in Mackeys „Cloth Oil Tester" das Verhalten des Öles gegen Baumwollfaser bei etwas höherer Temperatur untersucht.

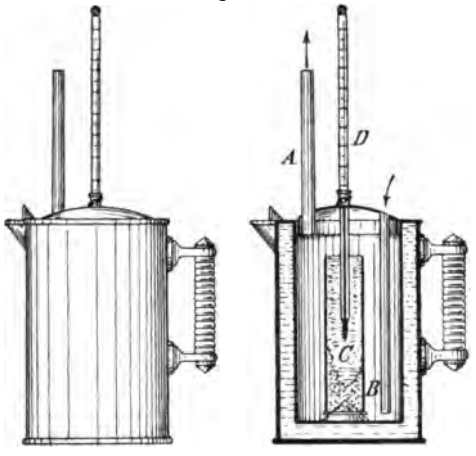
Dieser Apparat[1]) (Fig 78) besteht wesentlich aus einem zylindrischen Wasserbade, das mittels eines Deckels, in dem ein Thermometer befestigt ist, verschlossen wird. Der Deckel trägt außerdem zwei Röhren *A* und *B*, durch welche Luft in der Richtung der Pfeile zugeführt und abgeführt wird. In dem Wasserbade steht ein Drahtnetzzylinder *C*, in welchen ein Baumwollpfropfen (Watte), der mit dem zu untersuchenden Wollöle getränkt ist, eingesetzt wird. Man wägt 7 g reiner Baumwolle ab und durchfeuchtet sie mit 14 g des zu untersuchenden Öles in einer flachen Porzellanschale. Dies muß sorgfältig geschehen, damit das Öl gleichmäßig verteilt ist. Man verfährt am besten so, daß man die Watte vollständig zerzupft und sorgfältig mit dem Öle tränkt, denn der Erfolg des Versuches hängt in hohem Maße von der gleichförmigen Verteilung ab. Die geölte Watte wird in den Zylinder *C* gebracht, während man das Thermometer festhält, so daß die Watte um

[1]) Erhältlich von Reynolds and Branson, Leeds.

den Quecksilberkörper herum eingepackt wird. Das Wasser im Dampfmantel wird nun in wallendes Sieden gebracht, der Zylinder in das Bad eingesetzt, der Deckel über das Thermometer geschoben und mittels der Klammer *D* in seiner Lage festgehalten. Nach Verlauf einer Stunde, während welcher das Wasser in heftigem Kochen erhalten wird, beobachtet man die Temperatur. Es ist erforderlich, Feuchtigkeit sorgfältig auszuschließen.

Wenn nach Verlauf einer Stunde das Thermometer eine höhere Temperatur als 100° anzeigt, so muß das Öl als feuergefährlich angesehen werden. Bei sehr gefährlichen Ölen steigt die Temperatur innerhalb 45 Minuten rasch auf 200°. Falls die Temperatur bis über 150° ansteigt, ist es ratsam, das Thermometer herauszuziehen, da die eingefettete Baumwolle sich leicht entzündet.

Fig. 64.



Da die beschriebene Methode nur Vergleichswerte liefert, müssen die angegebenen Vorschriften genau befolgt werden. Ehe man einen Versuch ausführt, ist es ratsam, reines Olivenöl und Baumwollsamenöl als Repräsentanten je eines gefahrlosen und gefährlichen Öles zu prüfen.

IV. Lithographenfirnisse. — Polymerisierte Leinöle.

Die Lithographenfirnisse werden durch Erhitzen von trocknenden Ölen — hauptsächlich Leinöl — auf hohe Temperaturen unter Luftausschluß erhalten. Je höher das Öl erhitzt wird, um so weitgreifendere Polymerisation tritt ein. Die Bestimmung der Jodzahl gibt keinen genügenden Anhalt für die Beurteilung dieser Öle. Nach Lewkowitsch (Analyst 1904, 2) führt die Ermittelung der Hexabromidausbeute (S. 179)

zu sichereren Resultaten. . Denn während rohes Leinöl 24—30 Proz. an Hexabromiden liefert, fällt deren Ausbeute in stark polymerisierten Ölen bis auf 0.

Für die Untersuchung geben übrigens die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werte geeignete Anhaltspunkte.

Polymerisierte Leinöle. — Lithographenfirnisse (Lewkowitsch).

	Spezifisches Gewicht bei 60° F.	Verseifungszahl	Jodzahl	Hexabromide Proz.	Hehnerzahl	Oxydierte Fettsäuren Proz.	Unverseifbares Proz.	Glyzerinausbeute Proz.	Säurezahl	Acetylzahl	Jodzahl der Fettsäuren	Flüssige Fettsäuren Proz.
Leinöl, roh . . .	0,9308	—	186,4	24,17	—	—	—	—	—	—	—	—
Leinöl, auf 310° erhitzt	0,9354	—	176,3	8,44	—	—	—	—	—	—	—	—
Dünner Firnis I .	0,9676	189,5	107,7	0,17	94,75	4,17	1,76	9,71	6,09	6,5	114,74	39,31
- - II .	0,9691	193,0	125,3	2,0	94,8	0,34	0,13	—	—	—	—	—
Mittelfirnis I . .	0,9693	194,4	121,9	0,95	93,8	1,48	0,57	—	—	—	—	—
- II . .	0,9703	190,5	126,5	0,0	—	1,53	1,8	—	—	—	—	—
Dicköl I	0,9720	190,0	109,4	0,24	94,68	6,36	1,45	9,17	5,12	1,65	13,53	32,31
- II	0,9747	193,7	118,5	0,0	95,6	0,36	0,25	—	—	—	—	—
Gebrannter Firnis	0,9912	178,6	102,69	0,0	93,53	9,12	1,14	—	—	—	—	—

V. „Gekochtes" Leinöl, Leinölfirnis, Firnisöle.

Der Ausdruck „gekochtes" Öl rührt von dem beinahe schon veralteten Verfahren her, Leinöl nach Zusatz einer geringen Menge geeigneter Metallsalze oder Metalloxyde — Sikkative, Trockenstoffe — über freiem Feuer bis auf 210—260° zu erhitzen. Gegenwärtig wird die Hauptmenge der Firnisse durch Erhitzen von Leinöl mit Sikkativen auf 150° C. (mittels gespannten Dampfes) hergestellt, wobei durch Rühren ein inniges Vermischen zwischen Öl und Sikkativ stattfindet. Je nach der Beschaffenheit und der Menge des Sikkatives und der Zeitdauer des Erhitzens erhält man „hell gekochte" Öle (pale boiled oils) oder „doppelt gekochte" Öle (double boiled oils). (Betreffs der Theorie des Vorganges sowie weiterer Einzelheiten und der Darstellung von Firnissen bei gewöhnlicher Temperatur vergl. Lewkowitsch, Chem. Technol. der Öle etc., Bd. II, S. 567.)

In der Technik ist — wenigstens gegenwärtig — Leinöl das einzige trocknende vegetabilische Öl, welches zur Firnisbereitung dient.

Die Untersuchung der Rohmaterialien der Firnisindustrie zerfällt in die Untersuchung

1. des Leinöles,
2. der Sikkative.

Leinöl. Das spez. Gew. soll nicht unter 0,930 liegen. Die Jodzahl soll möglichst hoch, mindestens aber 170 sein; je höher, desto besser. Außerdem muß das Öl frei von Verfälschungsmitteln wie Fischölen (Hexabromidprobe), Harzölen, Mineralölen und von Harzsäuren (Kolophonium) sein.

Als wichtiges Moment bei der Wertbestimmung eines als rein befundenen Leinöles dient die Zeitdauer, innerhalb welcher es eintrocknet. Neben der Feststellung der Zeit, die ein Leinöl braucht, um zu einer elastischen Haut einzutrocknen, wird noch vielfach der Handelswert eines Leinöles, das zur Firnis- (oder Lack-) Fabrikation dienen soll, durch die Menge von Sauerstoff ermittelt, die es absorbiert. Livaches Methode, sowie auch die Glasplattenmethode (vergl. S. 177) mag wohl für quantitative Bestimmungen benutzt werden, doch, besondere Fälle ausgenommen, geben diese Methoden nur geringen Aufschluß. Von weit größerer Wichtigkeit ist es, die Zeit, die zum Austrocknen erforderlich ist, sowie auch die Beschaffenheit der elastischen Haut festzustellen. Dies geschieht nach der in der Praxis üblichen Weise. Es erfordert jedoch viel praktische Erfahrung, um die Qualität eines Öles mittels der Trockenprobe zu beurteilen. In einem gegebenen Falle wird daher der Analytiker eine zu untersuchende Probe mit einem als rein und gut trocknend bekannten Öle vergleichen, indem er nebeneinander eine Anzahl Glasplatten aufstellt, auf die man eine dünne Schicht von Öl mittels eines Spatels (nicht mittels eines Pinsels) aufstreicht. Ein gutes Leinöl soll in weniger als drei Tagen trocknen; es darf alsdann beim Betupfen mit den Fingern nicht klebrig sein und soll eine zusammenhängende elastische Haut geben. (Öle, die beträchtliche Mengen von Unverseifbarem oder von fremden Ölen enthalten, verraten sich schon bei dieser Probe, da ihre Anwesenheit die Bildung einer guten elastischen Haut verhindert.)

Eine wichtige Probe für die Beurteilung der Brauchbarkeit eines Leinöles für die Zwecke der Firnis- (und Lack-) Fabrikation besteht darin, daß man das Öl in einem Reagensglase erhitzt, bis es zu kochen beginnt. Gutes Öl bleibt hierbei klar (meist wird das Öl durch das Erhitzen etwas heller gefärbt); wenn sich eine schleimartige Masse[1]) am Boden des Probierrohres abscheidet, so ist das Öl als untauglich anzusehen. Bei Ölen geringer Qualität zieht sich die Abscheidung („mucilage", „spawn") froschlaichartig durch die gesamte Masse des Öles hindurch. Derartige „brechende" Öle sind in diesem Zustande für die Farben- und

[1]) Dies wird in der Praxis als „Brechen" des Öles bezeichnet.

Lackfabrikation unbrauchbar. Frischgeschlagenes („junges") Leinöl schäumt beim Erhitzen, während alte „gelagerte" Öle, aus denen sich Wasser und Schleimstoffe abgesetzt haben, nicht schäumen. Da letztere am geeignetsten zur Firnis- (und Lack-) Bereitung sind, erklärt sich die Vorliebe der Fabrikanten für „gelagertes" Leinöl. Die oben erwähnte Schleimmasse besteht, wie Thompson gezeigt hat, etwa zur Hälfte aus Phosphaten (und Sulfaten) des Calciums und Magnesiums, welche beim Ausscheiden organische Verunreinigungen mitreißen.

Sikkative (vergl. Weger, Zsch. f. angew. Chem. 1896, 531; 1897, 401, 542, 560). Bei den älteren Verfahren der Firnisbereitung wurden nur die Oxyde des Bleies und Mangans wie Massicot, Mennige, Braunstein als Trockenstoffe benutzt. Zink-, Kupfer- und Eisensalze haben nicht die Fähigkeit, den Ölen die gewünschten Eigenschaften zu verleihen. In den letzten Jahren sind auch Manganacetat, Manganoxalat und Manganborat zur Verwendung gelangt. Da Kolophonium aus der Luft Sauerstoff anzuziehen im stande ist, sind auch die Metallsalze der Harzsäuren als Sikkative in Aufnahme gekommen. Die Metallsalze der Harzsäuren werden entweder durch „Fällung" ihrer Natronseifenlösungen mittels Metallsalzen, wie z. B. Natriumresinat mittels Mangansulfat, dargestellt, oder sie werden synthetisch durch Zusammenschmelzen eines Metalloxydes mit Kolophonium bereitet. Daher unterscheidet man im Handel „gefällte" Sikkative und „geschmolzene" Sikkative. Durch „Schmelzen" oder „Fällen" des Kolophoniums mit einem Gemisch von Mangan- und Bleisalzen erhält man „geschmolzene" oder „gefällte" Mangan-Bleisikkative. Eine einfache Methode, „gefällte" Sikkative von „geschmolzenen" Sikkativen zu unterscheiden, ist durch die Wasserbestimmung gegeben. Nur die „gefällten" Sikkative enthalten beträchtliche Mengen von Wasser (bis zu 6 Proz.). Von Wichtigkeit ist noch der Feinheitsgrad. Die fernere Wertbestimmung dieser Sikkative wird nach den Methoden der Mineralanalyse ausgeführt.

Eine weitere Entwickelung in der Industrie der Trockenstoffe ist in der Verwendung der Metallsalze der Leinölfettsäuren zu erblicken. Diese Salze werden entweder dargestellt durch Fällen von Seifenlösungen (die durch Verseifung von Leinöl mit Natronlauge erhalten werden) mit Metallsalzen oder durch Zusammenschmelzen der Fettsäuren mit Oxyden. So erhält man „gefälltes" Manganlinoleat und Bleilinoleat oder die entsprechenden „geschmolzenen" Salze. Die aus Leinölfettsäuren und Kolophonium dargestellten Salze sind in Terpentinöl, Äther, Chloroform und in Leinöl löslich und werden daher als „lösliche Sikkative" bezeichnet. Lösungen derartiger Sikkative in Leinöl oder Terpentinöl oder in einem Gemisch beider sind im Handel unter Phantasienamen wie „flüssiges Sikkativ", „Terebene" u. s. w. erhältlich.

Die Bewertung der löslichen Sikkative kann nicht auf den Metallgehalt basiert werden, wie er sich durch Einäschern ergibt, da suspendierte Oxyde, die also nicht chemisch an Fettsäuren oder Harzsäuren gebunden sind, nicht nur für den Firnisfabrikanten wertlos, sondern sogar schädlich sind, indem sie den Firnis trübe machen. Zur Vorprobe behandle man den Trockenstoff mit organischen Lösungsmitteln. Ein gutes Sikkativ muß sich vollständig in Äther oder, falls ein Bleiresinat vorliegt, in Chloroform und in Terpentinöl lösen. (Terpentinöl löst auch Bleiresinat in der Wärme, doch das gelöste Sikkativ scheidet sich beim Erkalten aus.)

Bei der analytischen Untersuchung eines löslichen Trockenstoffes wird der organische Bestandteil zunächst in einem Porzellantiegel verbrannt und das Blei, Mangan u. s. w. in der Asche bestimmt. Das Gewicht der Asche allein liefert nicht immer brauchbare Resultate, da die „geschmolzenen" Sikkative oft Sand u. s. w. enthalten. Außer Blei und Mangan sollte auch das Calcium in der Asche bestimmt werden. (Calciumresinat ist ein zulässiger Bestandteil eines Sikkativs.) Ein frischer Anteil der Probe wird dann mit Äther, Chloroform oder Terpentinöl extrahiert. Man filtriert die Lösung, dampft das Lösungsmittel ab und äschert den Rückstand ein. In der Asche wird das Blei oder (und) Mangan quantitativ ermittelt; die Differenz zwischen dem in diesem Versuche und dem ersten Versuche gefundenen Blei oder (und) Mangan ist als das in dem Trockenstoffe vorhandene Blei oder (und) Mangan anzusehen. Das Resultat kann durch Bestimmung des gelösten Metalls in einem aliquoten Teile der Lösung kontrolliert werden. Falls ein Resinat vorliegt, muß das aufgelöste Blei durch Differenz bestimmt werden, da sich Chloroform aus dem Resinate angeblich nur bei Rotglühhitze gänzlich entfernen lassen soll, wobei sich gleichzeitig ein Teil des Bleichlorids verflüchtigt.

Die Bestimmung und Untersuchung der Fettsäuren und Harzsäuren (vergl. S. 248) ist von geringerer Bedeutung; sie kann jedoch ausgeführt werden, indem man die ätherische Lösung mit einer Mineralsäure zersetzt. Es sei aber ausdrücklich bemerkt, daß die chemische Untersuchung keine genügenden Anhaltspunkte bietet, auf Grund deren man sich eine Ansicht über die Wirkung des Trockenstoffes bilden könnte. Die Farbe des darzustellenden Firnisses, seine Trockenfähigkeit und andere Bedingungen sind für die Wahl und Menge des Trockenstoffes maßgebend.

Die chemische Untersuchung der fertigen Firnisse (Firnisöle) erstreckt sich auf den Nachweis von Verfälschungsmitteln wie Fischöle, andere vegetabilische Öle als Leinöl, Mineralöle, Harzöle und Kolophonium. Öle, die mittels flüssiger Sikkative dargestellt wurden, dürfen

legitimerweise geringe Mengen von Terpentinöl enthalten. Die sogenannten „Patentfirnisse“ sind meistens verfälschte Öle.

Leinölfirnis wird von rohem Leinöl durch das höhere spezifische Gewicht — über 0,94 — unterschieden, ferner durch das Vorhandensein eines Sikkativs, so daß beim Einäschern ein Rückstand bleibt. Leinölfirnis wird häufig mit rohem Leinöl vermischt, da Leinölfirnis, allein verwendet, in manchen Fällen einen „harten“, leicht springenden Überzug liefert; daher ist eine Methode für die Auffindung von rohem Leinöl in Leinölfirnis von geringer technischer Bedeutung, es sei denn, daß Leinöl und Firnis verschieden hoch besteuert werden. Finkener empfiehlt für den zollamtlichen Nachweis die folgende Methode, mittels welcher 25 Proz. Firnisöl in rohem Leinöl nachgewiesen werden können. Die folgenden Reagenzien sind erforderlich: Eine 20-proz. Ammoniaklösung und eine Lösung, die 100 g Bleiacetat und 32 g Glyzerin in 120 ccm Wasser enthält. Man vermischt 1 ccm der Ammoniaklösung mit 5 ccm der Bleilösung, setzt 12 ccm der Probe zu, schüttelt das Gemisch kräftig durch und erhitzt dann drei Minuten lang auf 100°. Beim Erkalten bilden sich zwei Schichten. Bei reinem Leinöl ist die untere Schicht klar, während bei Anwesenheit von Firnisöl die untere Schicht eine weiche gelatinöse Masse bildet.

Die beste Methode für den Nachweis und die annähernde Bestimmung von rohem Leinöl in Firnissen, die bei erhöhter Temperatur dargestellt worden sind, ist die Hexabromidprobe S. 178 (Lewkowitsch, Analyst. 1904, S. 2). Die folgende Tabelle wird bei derselben sich dienlich erweisen.

	Spezifisches Gewicht	Jodzahl	Hexabromide aus den Glyzeriden Proz.
Leinöl, roh	0,9308	186,4	24,17
- hell gekochtes Firnisöl . .	0,9429	171,0	20,97
- doppelt gekochtes Firnisöl	0,9449	169,96	13,03
- ozonisiertes Firnisöl . . .	0,9310	180,1	36,26—36,34
- - - . . .	0,9388	171,2	25,73
- - - . . .	0,9483	169,7	30,19

Die Menge der oxydierten Säuren (S. 189) in Firnisölen soll nur wenige Prozente betragen.

Es sei bemerkt, daß infolge der Anwesenheit von Metallen in gekochten Ölen die Jodzahl zu hoch gefunden werden muß, wenn nicht das Metall zuvor durch Behandlung mit Mineralsäuren entfernt worden ist. Die Höhe des Fehlers, der auf diese Weise begangen werden kann, ist durch die in der nachstehenden Tabelle enthaltenen Zahlen ausgedrückt.

Firnisöl aus	Ursprüngliches Firnisöl	Nach Abtrennung des Metalles.
Leinöl	173,3	169,7
	177,2	171,1

Die Bewertung eines gekochten Öles, das frei von Verfälschungsmitteln befunden wurde, muß auf praktische Versuche basiert werden, indem man das Öl in einer dünnen Schicht auf Glasplatten der Atmosphäre aussetzt, wie dies S. 214 beschrieben worden ist. Das Firnisöl wird entweder in seinem Originalzustande oder nach dem Verreiben mit Pigmenten, wie sie bei der Darstellung von Ölfarben benutzt werden, der Luft ausgesetzt. Man verreibt hierzu eine gewogene oder abgemessene Menge des Firnisöles aufs innigste mit einer gewogenen Menge von Pigment auf einer Glasplatte, breitet die Masse in einer dünnen Schicht aus und setzt sie der Luft aus, neben einer auf genau dieselbe Weise zubereiteten Farbe, für welche ein Firnisöl von bekannter Güte benutzt wurde. Zur richtigen Beurteilung ist jedoch praktische Erfahrung auf diesem Gebiete unerläßlich.

Leinölfirnis wird in ausgedehntem Maße zur Darstellung von Leinölfarben und Lacken benutzt.

VI. Leinölfarben und Lacke.

Die Untersuchung der ***Leinölfarben*** bietet keine Schwierigkeiten dar. Die zu untersuchende Farbe wird mit Äther durchgeschüttelt, eine Mineralsäure zugesetzt, um die Metallseife zu zersetzen und das Metall in Lösung zu bringen, falls es in Säure löslich ist. Die ätherische Lösung wird von der wäßrigen Lösung und etwa ungelöstem Niederschlage getrennt. Nach dem Verjagen des Äthers kann das zurückbleibende Öl weiter untersucht werden. Die Mineralbestandteile werden nach den bekannten Methoden der Mineralanalyse untersucht.

Die ***Öllacke,*** auch ***„fette Lacke“*** genannt, bestehen aus einem Gemisch von Leinölfirnis mit verschiedenen Lackharzen und Terpentinöl[1]).

Die Darstellung derselben wird als ein sehr wertvolles Geheimnis betrachtet. Die „Kunst“ des Fabrikanten liegt in der Auswahl geeigneter Lackharze und in der Vorbereitung derselben für das Auflösen in Öl. Die meisten Lackharze müssen einer Vorbehandlung durch Erhitzen auf über 300° unterworfen werden. Hierbei schmelzen sie und erleiden eine gewisse Zersetzung, während ölige Bestandteile überdestillieren. Da-

[1]) Die „flüchtigen“ Lacke stellen einfache Auflösungen von Harzen (Lackharzen) in Alkohol, Terpentinöl, Fuselöl etc. dar. Die chemisch-technische Untersuchung derselben fällt außerhalb des Rahmens dieses Kapitels.

durch verlieren die Lackharze etwa 5 bis 25 Proz. an Gewicht. In der Technik werden die geschmolzenen Harze in der Wärme in einem trocknenden Öle oder in Firnisöl aufgelöst. Im ersteren Falle wird das Öl nach Zusatz geeigneter Sikkative „gekocht". Das so erhaltene Produkt wird „Lacköl" („Varnish Oil") genannt. Man läßt das Lacköl stehen, damit sich der „Satz" ausscheidet, oder filtriert durch eine Filterpresse. Schließlich wird zur Herstellung der käuflichen Lacke das „Lacköl" mit Terpentinöl verdünnt.

Das geeignetste Öl und tatsächlich das einzige, welches zur Darstellung der besten Öllacke verwendet wird, ist Leinöl. Eine große Anzahl von Patenten ist für die Fabrikation von Leinölsurrogaten genommen worden, indem man das Leinöl durch Tungöl oder ein Gemisch von Leinöl mit Tungöl zu ersetzen suchte. In den meisten so dargestellten Produkten, die ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, waren die teuren Harzlacke durch Kolophonium ersetzt.

Auch das Terpentinöl wird häufig durch billigere Kohlenwasserstoffe ersetzt, insbesondere durch Petroleumkohlenwasserstoffe von demselben Siedepunkte.

Eine vollständige chemische Untersuchung der Lacköle ist bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnis ein äußerst schwieriges Problem. Während man das angewandte fette Öl mehr oder weniger leicht identifizieren kann, ist es in manchen Fällen vollständig unmöglich, das Harz durch chemische Mittel allein zu erkennen, und eine beträchtliche praktische Erfahrung ist nötig, um die rein chemischen Methoden richtig zu deuten und zu ergänzen.

Bei der chemischen Untersuchung eines Lacköles wird zunächst das flüchtige Lösungsmittel entfernt. Dies geschieht durch Behandlung von 100 g des Lacköles in einem Dampfstrome, bis kein flüchtiges Öl mehr mit den Dämpfen übergeht. Die Untersuchung des flüchtigen Öles ist verhältnismäßig einfach; das spezifische Gewicht, der Siedepunkt und die Jodzahl der Probe liefern die nötigen Anhaltspunkte. Die Jodzahl echten amerikanischen Terpentinöles liegt zwischen 370 und 400.

Der in dem Kolben zurückgebliebene Rückstand wird hierauf von Wasser befreit. Man ermittelt die nach dem Verseifen erhaltene Glyzerinmenge und gelangt so annähernd zu der Menge des fetten Öles. Die Trennung der Lackharze von dem Firnisöle kann nicht immer in befriedigender Weise ausgeführt werden. Die üblichen Charakteristika (Konstanten und Variabelen) der Harze liefern nicht immer genügende Information, da beim Erhitzen auf etwa 300° die chemische Zusammensetzung der Lackharze völlig verändert wird. Die in der Tabelle (S. 220) gegebenen Zahlen (Lewkowitsch, Analyst 1901, 37) können bei der chemischen Untersuchung von Öllacken geeignete Anhaltspunkte liefern.

Einige Konstanten und Variabelen von Lackharzen (Lewkowitsch).

	Ursprüngliche Harze						Nach dem Erhitzen auf 300° C.				
	Säure-zahl	Ver-seifungs-zahl	Unver-seifbares Proz.	Jodzahl mittels		Löslichkeit in Alkohol Proz.	Säure-zahl	Ver-seifungs-zahl	Unver-seifbares Proz.	Jodzahl mittels	
				J Cl	Br					J Cl	Br
Handelskopal	109,8	143,1	7,96	135,5	133,6	93,06	26,49	85,4	14,73	124,3	131,3
-	42,43	66,82	14,99	191,2	114,6	54,83	24,94	61,04	46,40	143,7	233,5
Kopal, Sierra Leone . . .	72,83	119,03	18,81	105,7	96,05	—	12,89	114,9	17,22	125,5	173,6
Kopal, Manila	127,6	175,17	15,98	137,9	138,2	—	68,21	136,3	22,99	133,8	186,4
Kopal, Brasilien	108,99	171,4	7,66	127,7	72,66	—	46,25	113,8	38,74	136,7	225,9
Kopal, Sierra Leone . . .	65,7	110,5	16,27	94,55	117,0	—	15,32	123,8	22,31	95,23	135,4
Kauri	37,39	53,84	20,07	90,99	—	—	17,14	61,07	10,39	67,70	74,71
Mastix	52,73	81,79	51,13	175,7	185,0	84,41	23,23	50,24	49,28	165,0	217,8
Schellack, dunkel	61,13	203,0	3,56	35,57	13,25	—	—	—	—	—	—
Sandarak, Mogador . . .	134,39	143,42	13,2	112,2	99,98	—	64,84	136,14	14,28	126,4	69,13
Sandarak, Australien . . .	131,15	134,32	17,44	125,4	63,83	—	106,6	137,26	9,93	—	—
Animi No. 1	18,69	73,15	6,3	105,3	182,7	—	9,25	58,73	—	106,1	207,4
Animi No. 2	30,22	93,5	6,85	96,21	95,85	—	—	—	—	—	—
Dammar	35,22	32,73	75,96	127,5	169,4	—	10,85	60,44	86,57	127,0	196,8
Bernstein	16,7	121,27	18,86	58,98	82,82	—	—	—	—	—	—
„Succinit“	11,24	113,68	7,06	55,05	78,4	—	10,60	99,19	16,25	74,34	147,8
Kolophonium	—	—	—	—	—	—	146,46	153,01	15,94	133,7	302,1

Die Untersuchung der Asche zeigt an, welches Metall oder welche Metalle in den Sikkativen enthalten waren. Beträchtliche Mengen von Kalk in der Asche weisen auf Zusatz von Harzkalk (Calciumresinat) hin, welcher häufig in gar zu großer Menge zugefügt wird, um dem eingetrockneten Lacke eine scheinbar größere Härte und hohen Glanz zu verleihen.

Die chemische Untersuchung muß durch „praktische" Proben ergänzt werden. Die praktische Untersuchung eines Lacköles auf Brauchbarkeit und Trockenfähigkeit wird in ähnlicher Weise, wie oben unter Leinölfirnis beschrieben, ausgeführt. Der Einfluß der Atmosphärilien (Feuchtigkeit, Licht u. s. w.) kann nur durch praktische Untersuchung der Lacke selbst oder Gemische derselben mit Pigmenten beobachtet werden.

Öllacke. Emailfarben. Öllacke oder Emailfarben[1]) ist ein technischer Name für Gemische von Lacköl mit Pigmenten, wie Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd u. s. w. Behufs chemischer Untersuchung müssen die für Leinölfarben und Lacköle gegebenen Methoden kombiniert werden.

VII. Oxydierte Öle.

Unter „oxydierten Ölen" verstehe ich alle diejenigen Öle, welche beim Aussetzen an die Luft Sauerstoff aufgenommen haben oder künstlich durch Erhitzen („Blasen") in einem Strome von Luft oder Sauerstoffgas oxydiert worden sind.

Es ist zweckmäßig, die oxydierten Öle in 2 Gruppen einzuteilen:

1. Oxydierte Öle, erhältlich aus halbtrocknenden vegetabilischen Ölen, Tranen und flüssigen Wachsen.

Diese Öle (im Handel „geblasene Öle" [„blown oils"], „verdickte Öle" [„thickened oils"], „lösliches Rizinusöl" [„soluble castor oil"] genannt) werden durch Behandeln vegetabilischer halbtrocknender Öle, Trane oder flüssiger Wachse mit einem Luftstrome bei etwas erhöhter Temperatur erhalten.

Hierbei nehmen die Öle an Dichte und Viskosität zu; sie nähern sich somit in ihren Eigenschaften dem Rizinusöl, unterscheiden sich jedoch von demselben dadurch, daß sie mit Mineralölen mischbar bleiben. Aus diesem Grunde ist ihnen der Handelsname „lösliches Rizinusöl" beigelegt worden. Sie unterscheiden sich ferner von Rizinusöl durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol. Die auffallendste chemische Veränderung, welche die Öle durch das „Blasen" erleiden, besteht darin, daß eine beträchtliche Menge von löslichen Fettsäuren und oxydierten

[1]) Nicht zu verwechseln mit den Emailfarben der Keramik.

Fettsäuren gebildet wird. Daher zeichnen sich diese Öle durch hohe Verseifungszahlen und beträchtliche Reichert-Meißlsche Zahlen aus. Außerdem besitzen diese Öle hohe Acetylzahlen.

Ausführliche Tabellen, welche die Charakteristika von „geblasenen" Ölen aufführen, finden sich in Lewkowitsch, „Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse", Bd. II, S. 580—587.

Die geblasenen Öle finden technische Anwendung als Schmieröle und zwar meist im Gemisch mit Mineralölen, fetten Ölen und Harzölen.

2. Oxydierte Öle, erhältlich aus trocknenden Ölen.

Wenn trocknende vegetabilische Öle der Atmosphäre oder einem Luft- oder Sauerstoffstrome bei etwas erhöhter Temperatur ausgesetzt werden, so schreitet die Bildung der oxydierten Säuren viel rascher vorwärts, als dies bei den halbtrocknenden Ölen der Fall ist. Von dieser Eigenschaft wird bei den Anstrichfarben und Öllacken ausgedehnte Anwendung gemacht, indem das vegetabilische Öl — vornehmlich Leinöl — schließlich zu einer festen Masse eintrocknet, die einen zusammenhängenden Überzug auf der Oberfläche des Gegenstandes bildet, auf den die Farbe oder der Öllack aufgestrichen worden ist.

Die chemische Veränderung, welche stattfindet, wenn ein vegetabilisches Öl zu einer festen elastischen Haut eintrocknet, ist nur sehr unvollständig erforscht. Der Vorgang scheint jedoch derselbe zu sein, ob rohes Leinöl aus der Atmosphäre Sauerstoff absorbiert oder ob das Trocknen dadurch beschleunigt wird, daß man das Öl zuerst in ein „gekochtes Öl" überführt oder ob das rohe Leinöl nach Zusatz von Sikkativen in einem Sauerstoffstrome bei erhöhter Temperatur behandelt wird.

Es ist wahrscheinlich, daß im ersten Stadium die Linolensäuren (des Leinöls) angegriffen werden; die Jodzahlen nehmen ab und die Menge der oxydierten Fettsäuren nimmt zu. Wenn die Oxydation des Leinöls weitergeführt wird, also bis das Leinöl die Maximalmenge an Sauerstoff aufgenommen hat, erhält man eine gelatinöse feste Masse, die als „festes Leinöl", „oxydiertes Leinöl" (Linoxyn) bekannt ist.

Das feste Leinöl wird im großen Maßstabe zur Fabrikation von ***Linoleum*** verwendet, indem man das feste Öl mit verschiedenen Lackharzen, geraspeltem Kork und Beschwerungsmitteln vermengt. Die so erhaltene Masse heißt Linoleumzement. Sie wird auf ein Jutegewebe mittels Walzen aufgepreßt und schließlich bei einer Temperatur von etwa 20° „reifen" gelassen.

Die Bewertung des Linoleums beruht fast ausschließlich auf praktischen Proben. Die chemische Untersuchung besteht in der Bestimmung

der Asche und dem Behandeln der zerkleinerten Masse mit Äther. Eine beträchtliche Menge von Leinöl im Extrakt neben Harzen würde anzeigen, daß das Öl nicht genügend lange mit Sauerstoff behandelt wurde. Die von den Königl. Technischen Versuchsanstalten (Burchartz 1899, 285) angewendeten Untersuchungsmethoden umfassen die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, die Bestimmung des absoluten Gewichtes pro Quadratzentimeter, der Dicke, Dauerhaftigkeit, Biegeversuche über Dornen von 10—45 mm Durchmesser, Zugfestigkeit, Dehnbarkeit, Durchlässigkeit gegen Wasser und Verhalten gegen verdünnte Säuren, Alkalien und Petroleum. Diese Methoden sind von Ingle (Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, 1197) einer abfälligen Kritik unterzogen worden.

VIII. Vulkanisierte Öle, Kautschuksurrogate, Faktis.

Siehe den Abschnitt „Kautschuk und Guttapercha".

IX. Sulfonierte Öle, Türkischrotöle.

Türkischrotöle sind dicke ölige, dunkelgelbe Flüssigkeiten, die beim Drucken und Färben der Baumwolle Verwendung finden. Die Rolle, die sie bei der Fixierung der Farbstoffe spielen, ist noch nicht völlig aufgeklärt. Das echte Türkischrotöl bereitet man durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Rizinusöl. Das so entstehende Öl wird isoliert durch Abziehen der Säureschicht, Waschen mit Glaubersalzlösung und partielles Neutralisieren desselben mit kaustischer Soda oder Ammoniak, bis das Produkt mit wenig Wasser eine völlig klare Lösung gibt.

Der in Wasser lösliche Teil des gewaschenen Einwirkungsproduktes von Schwefelsäure auf Rizinusöl enthält vorwiegend Rizinolschwefelsäure, die durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in Schwefelsäure und Rizinolsäure gespalten wird. Der wasserunlösliche Teil enthält Rizinolsäure und Anhydride derselben, sowie unverändertes freies Öl (Neutralfett). Die Prüfung des Türkischrotöls zerfällt in die Vorprüfung, deren wesentlicher Teil die Probefärbung ist, und in die Bestimmung der chemischen Konstanten.

Vorprüfung. Türkischrotöl muß mit 10 Volumen Wasser eine vollkommene Emulsion geben, aus der sich erst nach längerem Stehen Öltröpfchen ausscheiden dürfen. Man vergleicht die Emulsion mit einer auf genau dieselbe Weise aus einem als gut bekannten Öle hergestellten Emulsion. Ist ein Überschuß von Alkali vorhanden, so muß dieses vorher durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Essigsäure abgestumpft sein. Die Emulsion muß gegen Lackmus schwachsauer reagieren. In Ammoniak

soll sich ein gutes Öl in jeder Konzentration annähernd klar lösen, höchstens darf bei starker Verdünnung eine leichte Trübung eintreten.

Zur Probefärbung verdünnt man das zu prüfende Öl sowie ein als Type dienendes, als gut bekanntes Muster mit 15—20 Teilen Wasser und tränkt gleich große Stücke desselben Baumwollstoffs auf ganz gleiche Art mit den beiden verdünnten Ölen. Alsdann trocknet man die Stoffe, beizt sie mit Tonerde an und färbt mit Alizarin aus. Neuerdings bevorzugen Praktiker zur Beurteilung das Ausfärben mit Paranitranilinrot. Ohne praktische Erfahrungen dürfte ein richtiges Urteil über ein Türkischrotöl schwer zu fällen sein.

Bestimmung der Konstanten. Der Wert eines Türkischrotöls ist in erster Linie abhängig von dem Gehalt an Gesamtfett, das ist von der Summe unlöslicher Fettsäuren und des Neutralfettes, die bei der Zersetzung des Öls beim Kochen mit verdünnten Säuren entstehen. Man bestimmt das Gesamtfett, wie folgt:

Man tariert eine kleine Porzellanschale (tiefe Form) von 100 bis 150 ccm Inhalt mit Glasstab, wiegt alsdann 3—4 g Türkischrotöl ein und rührt mit 20 ccm Wasser an, das man allmählich hinzufügt. Trübt sich hierbei die Flüssigkeit, so versetzt man sie mit einem Tropfen Phenolphtalein und darauf mit Ammoniak bis zur bleibenden Rotfärbung, wodurch eine klare Lösung erhalten wird. Nun setzt man 30 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 4), sowie 5—8 g Hartparaffin hinzu und erhitzt so lange zum schwachen Sieden, bis sich die Ölschicht klar abgeschieden hat. Man läßt dann erkalten, hebt den erstarrten Fettkuchen samt dem Glasstabe ab und verfährt, wie weiter unten (S. 244) unter Seifenanalyse angegeben ist, und wägt. Vom erhaltenen Gewicht wird natürlich das Gewicht des Hartparaffins abgezogen.

Die folgende abgekürzte Methode, die von Finsler herrührt und von Breindl empfohlen worden ist, wird häufig in der Fabrikpraxis angewendet: 30 g der Probe werden genau abgewogen und mit etwa 70 ccm heißen Wassers in einen etwa 200 ccm fassenden Kolben, dessen Hals in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist, gespült. Man setzt 25 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,563 (52° Bé) hinzu und erhitzt das Gemisch unter häufigem Umschütteln zum Kochen, bis die Fettmasse eine klare, durchsichtige Schicht bildet. Man fügt alsdann eine heiße gesättigte Lösung von Kochsalz oder Glaubersalz vorsichtig hinzu, um die Fettschicht vollständig in den Hals des Kolbens überzuführen. Nach etwa halbstündigem Stehen wird das Volumen der Fettmasse abgelesen. Die Anzahl der Kubikzentimeter, mit 3,33 multipliziert, entspricht der Totalfettmenge in Prozenten. Da jedoch das spezifische Gewicht der Fettmasse niedriger ist als 1 (meist 0,945), muß eine entsprechende Korrektion angebracht werden.

Die so erhaltene Totalfettmenge beträgt weniger als das im Wasser aufgelöste sulfonierte Öl, und zwar um die beim Kochen mit Salzsäure abgespaltene Menge von Schwefelsäure.

Außer dem Gesamtfett werden noch a) das Neutralfett, b) die sulfonierten Fettsäuren, c) die Alkalien (Ammoniak und Natron), d) Schwefelsäure bestimmt.

a) Neutralfett. 30 g der Probe werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Ammoniak und 30 ccm Glyzerin versetzt und 2—3 mal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Wasser gewaschen, der Äther aus einem gewogenen Kölbchen abdestilliert und der Rückstand in demselben bei 100° getrocknet und gewogen.

b) Sulfonierte Fettsäuren. 4 g der Probe werden in einem Erlenmeyerkolben mit 30 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 5) 40 Minuten lang unter häufigem Schütteln gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter übergeführt und mit Äther ausgeschüttelt. Die wässerige Schicht wird abgezogen und die ätherische Schicht mit Wasser gewaschen. Die Waschwässer werden mit der wässerigen Hauptlösung vereinigt und die Schwefelsäure durch Ausfällen mit Baryumchlorid bestimmt. Von der so erhaltenen Quantität wird die nach d) (s. unten) gefundene Menge abgezogen und die Differenz auf Rizinolsäure berechnet. 80 Tle. SO_3 entsprechen 378 Tln. Rizinolschwefelsäure, $C_{18}H_{33}O_2 . O . SO_3H$.

c) Ammoniak oder Natriumhydrat. 7 bis 10 g der Probe werden in etwas Äther gelöst und viermal mit je 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) ausgeschüttelt.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wird die saure Flüssigkeit mit Kalilauge in bekannter Weise destilliert und das Ammoniak in einer genau abgemessenen Menge von Normalsäure aufgefangen.

Zur Bestimmung des Natriumhydrates wird die saure Flüssigkeit in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft, der Überschuß der Schwefelsäure durch Erhitzen auf dem Sandbade verjagt, der Rückstand mit Ammoniumsulfat vermischt, geglüht und das zurückbleibende Natriumsulfat gewogen.

d) Schwefelsäure. Die in der Form von Ammonium- oder Natriumsulfat vorhandene Schwefelsäure wird bestimmt, indem man eine gewogene Menge der Probe in Äther auflöst und mehrmals mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Kochsalzlösung, welche frei von Sulfat ist, ausschüttelt. Die Waschwässer werden vereint, verdünnt, filtriert und das Filtrat mit Baryumchlorid gefällt.

Falls man die Natur der bei der Darstellung des Türkischrotöles benutzten Öle ermitteln will, muß die Acetylzahl der Gesamtfettmenge bestimmt werden.

Liegt die Acetylzahl bei 125 oder darüber, so ist reines Rizinusöl angewandt worden; falls anderes Material gebraucht wurde, wird eine niedrigere Acetylzahl gefunden werden.

X. Kerzenindustrie.

Die einst blühende Industrie der Talglichter ist so gut wie ausgestorben. Heute kommen im Handel hauptsächlich vor 1. Stearinkerzen, zumeist mit größeren oder geringeren Zusätzen von Paraffin, 2. Paraffinkerzen, stets mit geringen Zusätzen von „Stearin", 3. Walratkerzen, 4. Wachskerzen (Bienenwachskerzen). Ceresin findet direkt keine Verwendung als Kerzenmaterial; da es jedoch in der Nachtlichterindustrie in ausgedehntem Maße gebraucht wird, muß es hier ebenfalls besprochen werden.

1. Stearinkerzen.

Als Material zur Herstellung der Stearinkerzenmasse (des technischen „Stearins" oder der technischen Stearinsäure) kommen in erster Linie Rinds- und Hammeltalg, Knochenfett und Palmöl in Betracht. Von geringerer Bedeutung sind einige feste Pflanzenfette, wie chinesischer Talg, Malabar-Talg, Shea-Butter etc. In den Kerzenfabriken werden die festen Fette in drei Teile zerlegt, in das „Stearin" genannte Gemenge der festen Fettsäuren, das eigentliche Kerzenmaterial, in Olein oder Elain, die technische Ölsäure, die in der Fabrikation von Seifen oder als Wollspicköl u. s. w. Verwendung findet, und in Glyzerin. Die Spaltung der Fette in freie Fettsäuren und Glyzerin findet nach folgenden Verfahren statt: 1. durch Behandeln mit Wasser unter hohem Druck, 2. durch Kalk- oder Magnesiaverseifung, 3. durch Hydrolyse mittels konzentrierter Schwefelsäure, 4. durch Kombination der Verfahren 2 und 3, und 5. durch Hydrolyse mittels des Twitchellschen Reagenses. Die nach diesen verschiedenen Verfahren gewonnenen und durch Pressen von den flüssigen Säuren befreiten festen Fettsäuren sind nicht gleichwertig, denn während sie bei der Wasser-, Kalk- und Magnesiaverseifung lediglich aus den in den Fetten ursprünglich vorhandenen Säuren (hauptsächlich Palmitin- und Stearinsäure) bestehen, bildet sich bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure aus einem Teile der Ölsäure feste, als Kerzenmaterial verwendbare Isoölsäure und festes Stearolakton.

A. Prüfung der Rohmaterialien.

Für die Wertbestimmung der Fette, die zur Kerzenfabrikation Verwendung finden, sind maßgebend der Gehalt an Wasser und Nichtfetten und hauptsächlich der Erstarrungspunkt der Fett-

säuren und die Farbe. In vielen Fällen empfiehlt sich noch die Bestimmung des Unverseifbaren, der freien Säuren, des Ölsäuregehalts und der zu erzielenden Ausbeute an Glyzerin. Über alle diese einzelnen Bestimmungen ist das Nähere in der Hauptsache bereits im vorigen Kapitel angegeben. Zur Ergänzung sei hier noch folgendes zugefügt.

1. Fette, die große Mengen unverseifbarer Substanzen enthalten — z. B. manche Sorten von Shea-Butter, die 15 Proz. Unverseifbares liefern — sind zur Kerzenfabrikation ungeeignet. Ein geringer Gehalt an unverseifbaren Substanzen, wie bei Knochenfetten, ist für die Qualität des Kerzenmaterials nicht störend.

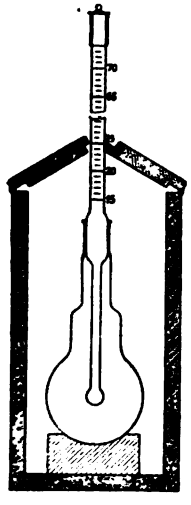
2. Der Erstarrungspunkt der Fettsäuren, nach Dalicans Vorschlag kurzweg „Talgtiter" genannt, dient als wichtigstes Kriterium bei der Beurteilung der Kerzen-Rohmaterialien. Je höher der Titer liegt, desto wertvoller ist das Material. Da es bei der Bestimmung des Titers, nach dem die Talge meist gehandelt werden, auf peinlichste Innehaltung der vereinbarten Arbeitsmethode ankommt, um Differenzen von selbst Zehntel-Graden zu vermeiden, so sei die Titerbestimmungsmethode hier ausführlicher geschildert.

Die von Dalican vorgeschlagene Methode ist in England, Frankreich und den Vereinigten Staaten für die Untersuchung und Bewertung von Handelsfetten adoptiert worden. Wie ich aus meiner eigenen Erfahrung bestätigen kann, gibt diese Methode verläßliche und bei Wiederholung der Beobachtungen konstante Resultate, vorausgesetzt, daß die Bestimmung stets unter genau denselben Bedingungen ausgeführt wird. 100 g der Probe werden durch Erwärmen mit 80 ccm wäßriger Kaliumhydratlösung vom spez. Gew. 1,4 und 80 ccm starkem Alkohol in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade verseift, die mittels Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren von Wasser befreit und schließlich durch ein trockenes Faltenfilter in eine Porzellanschale filtriert. Die Fettsäuren werden alsdann unter einem Exsikkator erstarren gelassen und über Nacht aufbewahrt. Am folgenden Tage wird die Fettsubstanz in einem Luftbade oder über freier Flamme vorsichtig geschmolzen und so viel davon in ein 16 cm langes und 3,5 cm weites Reagensglas gegossen, als notwendig ist, um das Rohr mehr als zur Hälfte zu füllen. Das Reagensglas wird dann in dem Halse einer 10 cm weiten und 13 cm hohen Flasche mittels eines Korkens befestigt und ein genaues, in $^1/_{10}$ Grade eingeteiltes Thermometer so in die Fettsäuren eingesenkt, daß das Quecksilbergefäß sich in der Mitte der Fettmasse befindet. Man läßt dann langsam erkalten. Sobald man am Boden des Reagensglases einige Kristalle beobachtet, wird die Masse mittels des Thermometers umgerührt, und zwar erst dreimal von rechts nach links und

dann dreimal von links nach rechts. Darauf wird rasch mit dem Thermometer umgerührt, unter Beobachtung der Vorsicht, daß die Gefäßwände nicht von dem Thermometer berührt werden, so daß alle erstarrten Partikelchen, sowie sie entstehen, in die Masse gut verrührt werden. Die Fettsäuren werden alsdann durch ihre ganze Masse hindurch trübe. Jetzt wird die Temperatur genau beobachtet. Erst fällt die Temperatur, dann steigt sie plötzlich einige Zehntel Grade, erreicht ein Maximum und bleibt dabei kurze Zeit stehen, worauf sie wieder fällt. Dieser Temperaturgrad wird der „Titer“ oder Erstarrungspunkt genannt.

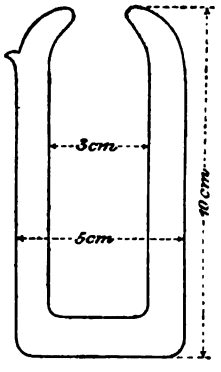
Finkener (Mitt. Königl. Techn. Versuchsanstalt 1889, S. 27; 1890, S. 153) verwendet größere Quantitäten von Fettsäuren in kleinen birnenförmigen Flaschen von etwa 50 mm Durchmesser. Um die rasche Abkühlung zu verhindern, bringt er die mit den geschmolzenen Fettsäuren gefüllten Gefäße in eine Holzkiste. (Fig. 65, „Schilderhaus“.) Dieser Apparat ist bei den deutschen Zollbehörden als offizieller Apparat adoptiert worden.

Fig. 65.



In Österreich wird im Handelsgebrauche das von Wolfbauer (Mitteil. des k. k. Technol. Gewerbemuseums 1894, No. 1—4) vorgeschlagene Verfahren angewendet. Wolfbauer trocknet die Fettsäuren (aus 120 g) 2 Stunden lang bei 100° und verfährt im übrigen genau nach dem eben beschriebenen Verfahren.

Fig. 66.



Shukoff (Chem. Revue 1899, 11) hat einen Apparat konstruiert, mittels dessen es möglich ist, kleine persönliche Fehler zu vermeiden. Es ist wahrscheinlich, daß dieser Apparat, auf dem Kontinente wenigstens, (in der Paraffinkerzenindustrie) als Normalapparat adoptiert werden wird. Dieser Apparat besteht aus einem Gefäß, das von einem Dewarschen Vakuummantel umgeben ist. Hierdurch wird ein zu rasches Abkühlen der Fettsäure an den Wänden vermieden. Die Maße des Apparats gibt die Fig. 66 an. Man gießt 30—40 g geschmolzene Fettsäuren in das innere Gefäß, schließt dasselbe mit einem Kork, der ein in $^1/_5$ Grade geteiltes Thermometer trägt, und wartet, bis die Temperatur auf etwa 5° oberhalb des zu erwartenden Erstarrungspunktes gefallen ist. Hierauf schüttelt man stark und regelmäßig von oben nach unten und hört damit erst auf,

wenn der Inhalt deutlich trüb und undurchsichtig geworden ist. Jetzt beobachtet man das Thermometer und notiert den höchsten Stand, den die Quecksilbersäule erreicht.

Später zeigte Shukoff (Chem.-Ztg. 1901, 99), daß der Vakuummantel nicht unumgänglich notwendig ist und daß gleich gute Resultate erhalten werden, wenn ein $2^1/_2$—3 cm weites, mit einem Thermometer versehenes Reagensrohr mittels eines Korkens in einer weithalsigen Flasche befestigt wird (vgl. S. 73).

Titerteste der Fettsäuren sind in den Tabellen VII u. VIII (S. 196 ff.) des voranstehenden Kapitels angeführt.

3. Die Farbe dient als wichtiges Merkmal bei der Bewertung des Talges. Die überseeischen Talge, die zumeist auf dem englischen Markte gehandelt werden, werden daher unter solchen Namen wie „good colour", „off colour", „no colour" etc. gekauft.

4. Der Gehalt an freien Fettsäuren ist bei frischen tierischen Fetten ein ziemlich geringer. Überseeische Talge enthalten häufig 20 Proz. und mehr freie Fettsäuren. In Palmölen steigt die Prozentzahl der Fettsäuren noch weit höher. Die Menge der freien Fettsäuren wird durch Bestimmung der Säurezahl ermittelt (S. 172).

5. Die zu erwartende Ausbeute fester Fettsäuren aus Talg durch Kalkverseifung kann mit Hilfe einer von Dalican empirisch bestimmten Tabelle[1]) festgestellt werden. Es empfiehlt sich, für jede Fettgattung eine besondere Tabelle sich selbst anzufertigen, in der Weise, daß aus den festen und flüssigen Fettsäuren, wie sie aus dem gleichen Fette technisch gewonnen sind, Mischungen von bekanntem Gehalt hergestellt und deren Titer bestimmt werden. Für Kerzenmaterial mittels Schwefelsäureverseifung ist selbstredend Dalicans Tabelle nicht zu verwenden und es muß daher für diese Methode eine besondere Tabelle[2]) angefertigt werden. Genauere Resultate erhält man bei den Verseifungsmethoden mittels Wasser und Kalk (oder Magnesia) durch Bestimmung der Jodzahl und Berechnung derselben auf Ölsäure. Bei dem Kerzenmaterial, das mittels des Schwefelsäureverseifungsverfahrens oder mittels des gemischten Verfahrens erhalten wird, ist diese Methode jedoch nicht mehr zulässig, da Isoölsäure ebenfalls Jod absorbiert.

6. Die Ausbeute an Glyzerin wird direkt nach der oben (S. 174) beschriebenen Methode ermittelt. Zumeist ist diese Bestimmung jedoch überflüssig, indem man rund 10 Proz. Ausbeute für ein neutrales Fett

---

[1]) Vergl. Lewkowitsch, Chem. Technologie u. Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. II, S. 398.

[2]) Ibid. Bd. II, S. 628.

annimmt und für je 10 Proz. freier Fettsäuren 1 Proz. Glyzerin in Abzug bringt (vergl. Tabelle 5, „Laboratoriumsbuch für die Fett- und Ölindustrie", Braunschweig 1902).

B. Untersuchung der Zwischen- und Endprodukte.

Um den Gang der Verseifung sowohl bei der Autoklavenarbeit als auch bei der Spaltung mit Schwefelsäure zu kontrollieren, bestimmt man von Zeit zu Zeit die Menge des noch unzersetzten Neutralfettes. Man zieht hierzu eine gute Durchschnittsprobe, kocht dieselbe bei der Schwefelsäureverseifung mit Wasser, bei der Kalk- und Magnesiaverseifung mit dünner Schwefel- oder Salzsäure gut aus, läßt erkalten, hebt den Fettkuchen ab und wäscht denselben säurefrei. Alsdann bestimmt man in ihm die Säure- und die Verseifungszahl. Ist z. B. die Verseifungszahl einer Probe autoklavierten Talges $k = 203$ und die Säurezahl $a = 162{,}2$, dann entspricht die Differenz $k - a = 203{,}0 - 162{,}2 = 40{,}8$ dem in der Probe vorhandenen Neutralfette. Da die Verseifungszahl eines neutrales Talges rund 195 ist, so haben wir die Proportion

$$195 : 100 = 40{,}8 : x; \qquad x = 20{,}92.$$

Der Prozentgehalt des neutralen Fettes in der Probe ist daher 20,92 und die Prozentzahl der freien Fettsäuren $100 - 20{,}92 = 79{,}08$.

Die Zwischenprodukte werden nach den Erstarrungspunkten und der Jodzahl (mit der oben gegebenen Einschränkung) bewertet.

Von den Endprodukten werden im Handel die bei der Wasser-, Kalk- und Magnesiaverseifung erhaltenen als Saponifikat- oder Saponifikationsprodukte, diejenigen der übrigen Verseifungsmethoden, die stets zur Reinigung mit überhitztem Dampf destilliert werden müssen, als Destillat- oder Destillationsprodukte bezeichnet. Man spricht daher von Saponifikat- resp. Destillat-Stearin, -Olein und -Glyzerin.

Die Bewertung des „Saponifikatstearins" beruht auf der Höhe des Erstarrungspunktes. Je höher dieser ist, desto wertvoller ist das Kerzenmaterial. Eine definitive Jodzahl zeigt die Menge der in den Preßkuchen zurückgebliebenen Ölsäure an. Eine ausgesprochene Differenz zwischen der Neutralisations- und der Verseifungszahl entspricht der Menge des Neutralfettes, das der Verseifung entgangen ist und nicht mit der Ölsäure ausgepreßt wurde. Für Handelszwecke ist es nur selten erforderlich, die Mengen der Palmitinsäure und Stearinsäure einzeln zu bestimmen.

Das „Destillationsstearin" wird ebenfalls nach seinem Erstarrungspunkte, welcher gewöhnlich niedriger als der des Verseifungsstearins ist, bewertet. Die Jodzahl eines Destillationsstearins bildet ein Maß der vorhandenen Menge von Isoölsäure; die Differenz zwischen Neu-

tralisations- und Verseifungszahl gibt ein Maß des vorhandenen Stearolaktones an.

Eine vollständige Untersuchung des Destillationsstearins umfaßt daher die Bestimmung der Jodzahl, der Neutralisationszahl und der Verseifungszahl und die direkte Bestimmung der Stearinsäure. Die Palmitinsäure wird alsdann durch Differenz gefunden. Es ist daher möglich, vermittelst der Jodzahl zwischen „Verseifungsstearin" und „Destillationsstearin" zu unterscheiden. Die Jodzahl des erstgenannten Produktes überschreitet selten wenige Einheiten, während Destillationsstearine Jodzahlen liefern, die meist zwischen 15 und 30 liegen.

Eine beträchtliche Menge von Neutralfett findet sich im Kerzenmaterial, welches für diejenigen „Kompositionskerzen" verwendet wird, die aus einem Gemische von Stearin und Kokosnußstearin bestehen. Verlangt man eine genaue Bestimmung des Neutralfettes, so verseift man am besten 50 g der Probe und bestimmt darin die Glyzerinmenge.

Verfälschungsmittel des „Stearins" sind Kohlenwasserstoffe (Paraffin, Ceresin), destilliertes Wollfettstearin, sowie auch Karnaubawachs, das manchmal zugesetzt wird, um den Erstarrungspunkt des Kerzenmateriales zu erhöhen.

Die Anwesenheit dieser Substanzen gibt sich durch die Bestimmung des Unverseifbaren zu erkennen. Die Untersuchung des Unverseifbaren wird nach den im vorangehenden Kapitel beschriebenen Methoden ausgeführt. Auf diese Weise können Paraffin, Ceresin, sowie auch Karnaubawachs nachgewiesen werden. Die Anwesenheit von Cholesterin deutet auf einen Zusatz von „destilliertem Wollfettstearin" hin.

Kerzen, die fast vollständig aus Stearin bestehen, werden hauptsächlich in heißen Ländern gebraucht, da Kerzen, die neben Stearin auch noch viel Paraffin enthalten, infolge ihrer niedrigen Schmelzpunkte sich leicht biegen und tropfen.

In gemäßigten Zonen werden Kerzen gewöhnlich aus Gemischen von Stearin und Paraffin dargestellt.

Die Ölsäure des Handels, „Olein", „Elain", ist ein Nebenprodukt und wird, wie oben bereits angedeutet ist, in zwei Qualitäten — „Saponifikationsolein" und „Destillationsolein" — auf den Markt gebracht.

Das „Saponifikationsolein" ist gewöhnlich dunkel gefärbt, und falls es nicht durch künstliche Abkühlung von „Stearin" befreit worden ist, enthält es gewöhnlich beträchtliche Mengen fester Fettsäuren. Daher liegt die Jodzahl eines „Oleins" weit unter 90. Alles Neutralfett, welches im Autoklavenprozeß der Hydrolyse entgangen ist, findet sich in diesem „Olein"; daher ist seine Verseifungszahl höher als seine Neutralisationszahl. Alles in dem ursprünglichen Fette enthaltene Unverseifbare findet sich ebenfalls im „Olein".

Das „Destillationsolein", welches durch Schwefelsäureverseifung oder nach dem „gemischten Verfahren" erhalten worden ist, ist ein Destillationsprodukt und stellt daher ein helles durchsichtiges Öl dar. Es enthält gewöhnlich geringe Mengen fester Fettsäuren, so daß die Jodzahl eines fachgemäß fabrizierten Destillationsoleins aus Talg zwischen 80—86 liegt.

Ehe das Destillationsverfahren der Fettsäuren seine gegenwärtige Vollkommenheit erreicht hatte, enthielten die destillierten Oleine beträchtliche Mengen von Kohlenwasserstoffen, die sich durch Zersetzung des in der Destillationsblase hinterbliebenen Neutralfettes gebildet hatten und zugleich mit der Ölsäure überdestillierten. Daher war es früher möglich, Destillationsolein von Saponifikationsolein durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen in ersteren zu unterscheiden. Gegenwärtig vollziehen sich jedoch die Fabrikationsprozesse in einer so vollkommenen Weise, daß die Destillationsoleine des Handels praktisch frei von Zersetzungsprodukten sind.

Das weitere Nebenprodukt „Glyzerin" wird unten ausführlich besprochen werden.

2. Paraffinkerzen (s. a. S. 72 ff.).

Die chemische Zusammensetzung des Paraffins ist noch nicht völlig bekannt. Sie variiert je nach dem Ursprunge. Das amerikanische Paraffin mag als hauptsächlich aus einem Gemische von Kohlenwasserstoffen der Äthanreihe bestehend angesehen werden. Das in der sächsisch-thüringischen Braunkohlenindustrie dargestellte Paraffin enthält einige Prozente von Olefinen; daher schwanken auch die Jodzahlen der im Handel erhältlichen Paraffine. Paraffin, welches aus Petroleum erhalten wird, darf nicht als identisch angesehen werden mit dem Paraffin, das mittels trockener Destillation erhalten worden ist. In der Regel ist das durch trockene Destillation dargestellte Paraffin in seiner technischen Verwendbarkeit dem Petroleumparaffin überlegen.

Das schottische Rohparaffin ist im Handel unter dem Namen „Schuppen" („scale") bekannt. Dieses Rohparaffin enthält wechselnde Mengen von Verunreinigungen, Schmutz, Wasser und Kohlenwasserstoffen von niedrigem Schmelzpunkte, die hauptsächlich aus „Weichparaffin" bestehen. Letzteres wird, da es für den Kerzenfabrikanten wertlos ist, im Handel (England) als „Öl" bezeichnet.

Es besteht keine feste Trennungslinie zwischen den festen Kohlenwasserstoffen und dem „Öle", da das Hartparaffin allmählich durch Weichparaffin oder niedriger schmelzende Paraffine hindurch in „Öl" übergeht. Die Menge des Öles, das im Fabrikbetriebe ausgepreßt wird, hängt natürlich von einer Reihe von Bedingungen ab, wie Temperatur,

Druck, Zeitdauer, während welcher der Druck auf der Masse lastet, u. s. w. Es ist daher leicht ersichtlich, daß eine Laboratoriumsprobe zur Bestimmung von „Öl“ eine etwas willkürliche sein muß.

Aus diesem Grunde werden die Untersuchungsmethoden zwischen Verkäufer und Käufer in den Lieferungsbedingungen niedergelegt.

Das Endprodukt der schottischen Paraffinölindustrie wird, falls der Schmelzpunkt unter 48° (= 118° F.) liegt, als „Weichparaffin“ verkauft. Paraffinwachs von einem oberhalb 120° F. = 48,9° C. liegenden Schmelzpunkte wird „Hartparaffin“ genannt. Das Kerzenmaterial, welches in der sächsisch-thüringischen Industrie erzeugt wird, hat in der Regel einen Schmelzpunkt von 53—56° C.; Material von niedrigerem Schmelzpunkte (50—52° C.) oder höherem Schmelzpunkte wird nur selten fabriziert.

Außer Farbe, Durchsichtigkeit und auch Geruch ist das wichtigste Kriterium bei der Beurteilung von Paraffin die Bestimmung des Schmelzpunktes. Der Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt fallen beim Paraffin zusammen. Eine einheitliche Methode, den Erstarrungspunkt des Paraffins zu bestimmen, ist bis jetzt noch nicht vereinbart worden, daher findet man im Handel 3 Methoden. Diese sind als 1. deutsche Probe (Hallenser Vorschrift), 2. englische Probe (English test), 3. amerikanische Probe (American test) bekannt.

Deutsche Probe. „Ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70° C. erwärmt, und auf das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Paraffins geworfen, so groß, daß es nach dem Zusammenschmelzen ein rundes Auge von etwa 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dies flüssig, wird in das Wasser ein Celsiussches Thermometer (zu beziehen von Ferd. Dehne oder von Jul. Herm. Schmidt in Halle a. S.) von der durch den „Verein für Mineralölindustrie“ festgestellten Einrichtung so tief eingetaucht, daß das längliche Quecksilbergefäß des Thermometers ganz von Wasser bedeckt wird. In dem Augenblicke, wo sich auf dem Paraffinauge ein Häutchen bildet, wird der Erstarrungspunkt an der Skala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation muß das Becherglas durch eine Umgebung von Glastafeln sorgfältig vor Zugluft geschützt werden und darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Skala das Paraffinauge nicht treffen.“

Englische Probe. Ein Reagensglas von etwa 1 Zoll Durchmesser wird etwa 2 Zoll hoch mit dem geschmolzenen Paraffin angefüllt. Ein kleines Thermometer wird eingesenkt und die Masse langsam umgerührt, so daß Reagensglas und Inhalt langsam abkühlen. Diejenige Temperatur, bei welcher das Thermometer für kurze Zeit stationär bleibt, wird als Schmelzpunkt angesehen. Es sei hierzu bemerkt, daß Paraffin

sich nicht wie ein Fettsäuregemisch verhält, welches beim Erstarren eine plötzliche Temperaturerhöhung erleidet. Bei Paraffin bleibt die Quecksilbersäule des Thermometers etwa eine halbe Minute lang stationär, jedoch findet kein Ansteigen der Quecksilbersäule statt; darauf fällt das Quecksilber allmählich.

Amerikanische Methode. Der Schmelzpunkt wird, wie folgt, bestimmt: Eine Menge von Paraffin, die hinreichend ist, eine runde Schale von $3^3/_4$ Zoll im Durchmesser drei Viertel voll zu füllen, wird geschmolzen. Ein Thermometer mit rundem Quecksilbergefäß wird dann in die geschmolzene Masse eingesenkt, so daß die Kugel sich nur zu drei Viertel im Paraffin befindet. Man läßt nun das Paraffin langsam abkühlen und notiert diejenige Temperatur, bei welcher die ersten Anzeichen einer Haut, die von der Gefäßwandung bis zum Thermometer sich hinzieht, auftreten, als Schmelzpunkt.

Es ist klar, daß die Schmelzpunktsbestimmung nach der deutschen und amerikanischen Methode zu sehr unsicheren Resultaten führen muß. Es wäre am zweckmäßigsten, die englische Methode zu adoptieren. Mit Bezug auf die deutsche Methode sei erwähnt, daß die Fabrikanten von Braunkohlenparaffin wahrscheinlich die Shukoffsche Methode (S. 72 u. 227) annehmen werden. L. Weinstein hat gezeigt, daß Schmelzpunktsbestimmungen im Kapillarrohr zu übereinstimmenden Resultaten führen.

Kerzen, die ausschließlich aus Paraffin hergestellt werden, sind zu weich und biegen sich zu leicht; daher ist es erforderlich, dem Paraffin, das zur Kerzenfabrikation dient, 5—15 Proz. „Stearin“ zuzusetzen.

Es ist bereits oben angedeutet worden (S. 225), daß „Stearin“ mit verschiedenen Mengen von Paraffinwachs versetzt wird. Der Schmelzpunkt eines Gemisches von „Stearin“ und Paraffin kann nicht aus den Schmelzpunkten der Komponenten berechnet werden. Es ist daher für die Betriebskontrolle erforderlich, daß jeder Fabrikschemiker für sich eine Tabelle für das von ihm verarbeitete Material konstruiere.

Eine derartige empirische Tabelle ist die folgende, von Scheithauer für Gemische von thüringischem Paraffin und „Stearin“ angegebene Tabelle (S. 234).

Der Stearinsäuregehalt in Paraffinkerzen wird bestimmt durch Auflösen von 5—10 g der Probe in Petroleumäther oder Äther, Zusatz einiger Kubikzentimeter Alkohol und Titration mit Normalalkali unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator. Die Anzahl der Kubikzentimeter verbrauchten Alkalis wird mit 0,284 multipliziert und durch das in Arbeit genommene Gewicht dividiert.

Paraffin Proz.	Schmelzpunkt °C.	Stearinsäure vom Schmelzpunkt 54° C. Proz.	Schmelzpunkt der Mischung °C.
90,0	36,5	10,0	36,5
66,6		33,3	39,0
33,3		66,6	45,75
10,0		90,0	51,75
90,0	37,5	10,0	36,5
66,6		33,3	35,5
33,3		66,6	47,0
10,0		90,0	52,0
90,0	40,75	10,0	39,75
66,6		33,3	40,5
33,3		66,6	47,5
10,0		90,0	52,0
90,0	45,0	10,0	44,0
66,6		33,3	40,75
33,3		66,6	48,0
10,0		90,0	52,5
90,0	48,5	10,0	47,5
66,6		33,3	45,0
33,3		66,6	47,75
10,0		90,0	52,5
90,0	50,0	10,0	49,0
66,6		33,3	47,0
33,3		66,6	47,5
10,0		90,0	52,5
90,0	54,0	10,0	53,0
66,6		33,3	49,0
33,3		66,6	47,0
10,0		90,0	52,5
90,0	56,5	10,0	55,5
66,6		33,3	52,0
33,3		66,6	47,5
10,0		90,0	52,5

3. Walratkerzen.

Walratkerzen werden aus raffiniertem Walrat dargestellt. Sie werden immer noch als Beleuchtungsmittel gebraucht, obwohl sie zum größten Teile durch die billigeren Stearin- und Paraffinkerzen verdrängt worden sind. Bis vor kurzem wurden die Walratkerzen ausschließlich als Norm für die photometrischen Messungen in England verwendet.

Aus Walrat allein können Kerzen nicht dargestellt werden, da das Material zu spröde ist; daher wird dem Walrat Bienenwachs, Talg, „Stearin", Paraffin und Ceresin zugemischt. Die für photometrische Zwecke in England benutzten Standardwalratkerzen dürfen nur einen Zusatz besten luftgebleichten weißen Bienenwachses vom Schmelzpunkte 62° enthalten. Kein anderes Material darf verwendet werden, und die erlaubte Menge von Bienenwachs muß zwischen 3—4,5 Proz. liegen. Der Walrat selbt muß einen zwischen 45° und 46° liegenden Schmelzpunkt haben.

Die in der Tabelle IX, S. 202 angegebenen Konstanten des Walrats gestatten, Verfälschungen mit den genannten Materialien nachzuweisen.

4. Wachskerzen, Bienenwachskerzen.

Die Wachskerzen sollten stets aus reinem Bienenwachs gefertigt sein; für die Kirchenlichter Rußlands (für die ein sehr bedeutender Teil der ganzen Wachsproduktion Verwendung findet) ist dies sogar gesetzliche Bestimmung. Trotzdem sind unverfälschte Wachskerzen im Handel kaum anzutreffen. Die gebräuchlichsten Zusätze sind Stearinsäure, Talg und Harz, vor allem aber Ceresin und Paraffin. Wachsarten des Pflanzenreichs, wie Karnaubawachs, machen Bienenwachskerzen praktisch wertlos. Bienenwachs enthält keine Glyzeride, sondern neben freien hochmolekularen Fettsäuren (viel Cerotin- und wenig Melissinsäure) hauptsächlich Myricin (Palmitinsäure-Myricylester), Myricyl- und Cerylalkohol, daneben noch kleine Mengen Kohlenwasserstoffe und ungesättigte Säuren. Das rohe Wachs ist in der Regel gelb bis rotbräunlich gefärbt. Es besitzt den angenehmen Geruch des Honigs, eine feinkörnige Struktur und ist bei mittlerer Temperatur knetbar, bei niedriger spröde. Es enthält stets eingebettete Pollenkörner, die den Nachweis von Rohwachs mittels des Mikroskops leicht machen. Durch mehrmaliges Umschmelzen mit heißem Wasser gereinigt und durch Einwirkung der Sonne oder durch chemische Agentien gebleicht verliert das Rohwachs seinen Farbstoff und bildet das weiße Wachs, das rein weiß oder schwach gelblich gefärbt, geruch- und geschmacklos, spröde und schwerer ist als gelbes Wachs, auch zumeist einen glatten Bruch zeigt.

Die wichtigsten Konstanten des Bienenwachses sind in Tabelle IX, S. 202, angegeben worden. Es sei jedoch bemerkt, daß diese Zahlen nicht für indische Wachse gelten, welche abnorme Zahlen liefern (vergl. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. II, S. 756).

Über die Reinheit einer Wachssorte geben der Schmelzpunkt, das spez. Gewicht und die Löslichkeit in Chloroform vorläufigen Aufschluß.

Auch die Jodzahl, die bei reinem gelben Wachs 9—11 beträgt, während sie für weißes Wachs niedriger liegt (rund 4), kann in Zweifelsfällen herangezogen werden.

Die wichtigsten Charakteristika der Wachsanalyse sind jedoch die Säure- und die Verseifungszahl. Die Säurezahl des gelben Wachses liegt bei 18—22 (zumeist 19—20), die Verseifungszahl bei 88—99, daher die Differenz[1]) der Verseifungszahl und Säurezahl zwischen 69—78. Da die höheren und niedrigeren Zahlen häufig zusammen vorkommen, so schwankt der Quotient $\frac{\text{Verseifungszahl} - \text{Säurezahl}}{\text{Säurezahl}}$, „Hüblsche Verhältniszahl", in engen Grenzen, nämlich zwischen 3,6—3,8. Für weißes Wachs sind die Grenzen etwas weiter zu stecken, nämlich für die

Säurezahl	19,7 — 24,00
Verseifungszahl	93,5 —107,00
Hüblsche Verhältniszahl	2,96— 3,97.

Die Bestimmungsmethode der Verseifungszahl ist im allgemeinen dieselbe wie bei den Fetten (S. 163). Sie wird nur dadurch etwas modifiziert, daß sowohl die Ester des reinen Bienenwachses als auch vor allem die üblichsten Verfälschungsmittel desselben (Paraffin und Ceresin) in Alkohol fast unlöslich sind. Indem diese die löslichen Teile umhüllen und der Einwirkung des Alkalis entziehen, können leicht falsche Resultate erhalten werden.

Zur Bestimmung der Säurezahl werden 3—5 g Wachs mit 25 ccm 95-proz. Alkohol einige Zeit erwärmt und dann die freie Säure unter Zusatz von Phenolphtalein mit alkoholischer $^1/_2$ N.-Alkalilauge titriert. Die Verseifungszahl bestimmt man in einer frischen Menge von etwa 1,5—2 g mit 25 ccm $^1/_2$ N.-Kalilauge, die mit Alkohol von mindestens 96 Proz. hergestellt war. Das Kochen muß mindestens eine Stunde lang (auf dem Drahtnetze) unterhalten werden, da sonst die Verseifung nicht vollständig ist.

Handelt es sich lediglich darum, die Reinheit eines Bienenwachses zu konstatieren, so kann man sich darauf beschränken, die

[1]) Diese Differenz wurde von Hübl als „Ätherzahl" bezeichnet; aus Zweckmäßigkeitsgründen wurde dieser Ausdruck von mir vermieden.

Säure- und Verseifungszahl zu bestimmen. Geben diese normale Werte, so bestimmt man noch das spez. Gewicht und prüft qualitativ auf Ceresin und Paraffin nach der Weinwurmschen Methode (s. unten S. 238). Sind letztere Kohlenwasserstoffe abwesend und liegt das spez. Gewicht in den oben angegebenen Grenzen, so kann die Probe rein sein. Zur Sicherheit bestimmt man noch den Schmelzpunkt und eventl. auch die Jodzahl.

Folgende Tabelle enthält die Konstanten reinen Bienenwachses und dessen üblichster Verfälschungsmittel (Durchschnittswerte):

	Säurezahl	Verseifungszahl	Verhältniszahl
Bienenwachs, gelbes	19—21	91—97	3,62—3,84
- weißes	19,7—24	93,5—107	2,96—3,97
Karnaubawachs	2	80	39
Chinesisches (Insekten-) Wachs	0	80,4	—
Japanwachs	20	227	10,8
Myrtenwachs	3	208	68,3
Walrat	3	133	43,3
Talg- und Preßtalg	4—10	195	18,5—48
Stearinsäure (technisch)	200	200	—
Kolophonium	130—164,6	146,8—194	0,126—0,191
Paraffin und Ceresin [1])	0	0	0

Aus diesen Zahlen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Liegt die Verseifungszahl eines Wachsmusters unter 92 und ist die Verhältniszahl zugleich die des reinen Wachses, so ist Paraffin oder Ceresin beigemengt.

Ist die Verhältniszahl größer als 3,8, so sind Verfälschungen mit Talg, Japanwachs, Walrat oder fremden Wachsarten wahrscheinlich. Liegt zugleich die Säurezahl unter 20, so ist Japanwachs ausgeschlossen. Eine zu kleine Verhältniszahl (hohe Säurezahl) läßt auf Zusatz von Stearinsäure oder Harz (Kolophonium) schließen. Zugleich aber zeigen die mitgeteilten Zahlen, daß kompliziertere Fälschungen unter gleichzeitigem Zusatz mehrerer Surrogate möglich sind, die auf diese Weise nicht erkannt werden. So würde ein Gemisch von $37\frac{1}{2}$ Proz. Japanwachs, $6\frac{1}{2}$ Proz. Stearinsäure und 56 Proz. Ceresin, das also überhaupt kein Wachs enthält, ganz normale Zahlen ergeben. In solchen Fällen verrät sich indessen die Fälschung nicht nur an den äußeren Eigenschaften (Bruch, Geschmack), sondern auch durch folgende Prüfungsmethoden:

Nachweis von Glyzeriden. Bienenwachs enthält keine Glyzeride. Verseift man 20 g der Probe und prüft auf Glyzerin, so ist bei

[1]) Käufliches Paraffin und Ceresin sind nicht immer völlig säurefrei.

positivem Ausfall auf die Gegenwart von Fetten (Japanwachs, Talg) zu schließen.

Nachweis von Stearinsäure. Die Stearinsäure ist in Alkohol leichter löslich als die im Wachse frei vorkommende Cerotinsäure. Kocht man daher 1 g Wachs mit 10 ccm Alkohol von 80 Vol.-Prozent, läßt erkalten, filtriert und setzt zum Filtrat Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit nur sehr wenig, falls das Wachs rein ist, während sich vorhandene Stearinsäure in Flocken abscheidet. Es wird auf diese Weise noch der Zusatz von 1 Proz. Stearinsäure erkannt.

Es ist jedoch zu beachten, daß, falls Kolophonium gleichzeitig vorhanden ist, auch dieses aufgelöst wird und mit Wasser eine Emulsion gibt. (Betreffs einer von Buchner vorgeschlagenen und von Berg kritisierten Methode, vergl. Lewkowitsch, Chem. Technologie u. Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. II, S. 489.)

Nachweis von Harz. Mit Harz versetztes Wachs gibt sich leicht durch seinen Geschmack und seine Klebrigkeit zu erkennen. Es hängt sich, im Gegensatz zu reinem Wachs, beim Kauen an die Zähne. Zum Nachweise von Harz bedient man sich der Reaktion von Liebermann-Storch (S. 181), zur quantitativen Bestimmung der Methode von Twitchell (S. 248).

Nachweis von Ceresin und Paraffin. Weinwurms Probe. Man verseift 5 g Wachs mit 25 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Alkalilauge, verdunstet den Alkohol, setzt dann 20 ccm konzentriertes Glyzerin hinzu und erwärmt weiter, bis alles gelöst ist. Fügt man jetzt ca. 100 ccm kochendes Wasser hinzu, so erhält man bei echtem Bienenwachs eine mehr oder weniger klare, durchsichtige bis durchscheinende Lösung. Legt man ein mit normaler Letterngröße bedrucktes Papier unter das Gefäß, so muß die Schrift vollkommen lesbar sein. Sind dagegen dem Wachs mindestens 5 Proz. Ceresin oder Paraffin beigemengt, so erhält man eine trübe Lösung oder einen stärkeren Niederschlag, der ein Lesen nicht zuläßt. Ist die Trübung gering, so ist die Anwesenheit von etwa 3 Proz. Ceresin möglich. Um diese nachzuweisen, stellt man eine zweite Probe an und fügt vor der Verseifung dem Wachs 3 Proz. Ceresin zu. Erhält man jetzt eine starke Trübung, so waren schon vorher kleine Mengen fremder Kohlenwasserstoffe zugegen, wird die Trübung nicht wesentlich stärker, so ist deren Gegenwart nicht anzunehmen. Bei Anwesenheit von 8 Proz. erhält man schon einen Niederschlag.

Es ist jedoch hierbei zu beachten, daß diese Probe nur als Vorprobe dienen darf. Auch zeigt eine Trübung nicht ausschließlich Paraffin und Ceresin an, da (wie ich gefunden habe) ein mit 50 Proz. Karnaubawachs oder Insektenwachs versetztes Bienenwachs eine ebenso starke Trübung gibt wie ein mit 5 Proz. Paraffin verfälschtes Bienenwachs.

Zur quantitativen Bestimmung des Ceresins oder Paraffins benutzt man die zuverlässige Methode von A. und P. Buisine (Monit. scientif. 1890, 1134). Man schmilzt 2—10 g Wachs in einem kleinen Porzellantiegel, fügt das gleiche Gewicht feingepulverten Ätzkalis hinzu und rührt um. Die beim Erkalten entstandene harte Masse wird pulverisiert und mit 3 Teilen Kalikalk auf 1 Teil Wachs innig gemischt. Der Kalikalk wird aus 1 Teil Kalihydrat und 2 Teilen Kalk bereitet. Das Gemisch wird in eine Proberöhre oder in ein birnförmiges Kölbchen gebracht und dieses im Quecksilberbade erhitzt, wobei man die Temperatur 2 Stunden lang auf 250° erhält. Das Bad besteht aus einem eisernen Gefäße mit luftdicht aufzusetzendem Deckel, welcher drei Öffnungen enthält: in die eine wird das Kölbchen, in die zweite ein Thermometer mittels Korkes eingesetzt, während die dritte ein langes Eisenrohr zur Verdichtung der Quecksilberdämpfe trägt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, mit trocknem Äther extrahiert, der Auszug filtriert, abdestilliert und der Rückstand, wenn nötig, nach nochmaligem Lösen in Äther und Filtrieren getrocknet und gewogen. Der Kohlenwasserstoffgehalt des gelben Bienenwachses schwankt zwischen 12,5 und 14,5 Proz.[1]); ein Zusatz von 3 bis 5 Proz. Ceresin oder Paraffin läßt sich schon mit Sicherheit erkennen.

Erkennung von Karnaubawachs. Ein Zusatz von Karnaubawachs erhöht das spez. Gewicht und den Schmelzpunkt der Probe. In Chloroform ist Karnaubawachs nicht vollständig löslich, im Gegensatz zu reinem gelben Wachs. Auch die Weinwurmsche Probe dient als gute Vorprobe. Der einwandsfreie Nachweis und etwa gar die quantitative Feststellung des Zusatzes ist ein schwieriges Problem und kann nur durch eine eingehende Untersuchung der freien wie der gebundenen Fettsäuren gelöst werden. Das gleiche gilt von der Erkennung des Insektenwachses.

5. Ceresin (s. a. S. 78).

Ceresin ist das aus dem Ozokerit (Erdwachs) durch Raffination erhaltene Produkt. Der Ozokerit ist ein bituminöses Naturprodukt, das sich meist in der Nähe von Petroleumfundorten an vielen Punkten der Erde vorfindet. Die ergiebigsten Lagerstätten finden sich zur Zeit in Galizien. Das gereinigte Ceresin variiert in der Farbe von dunklem Orangengelb bis zum fast reinen Weiß. Es hat das spezifische Gewicht 0,918—0,922, schmilzt (höher als Paraffin) bei 61—78° C., zeigt muscheligen Bruch und ist nicht krystallinisch. Reine Muster sind geruchlos. Es wird verfälscht mit Paraffin und mit Kolophonium. Auch Zusätze von Karnaubawachs, zur Erhöhung des Schmelzpunktes, kommen vor.

[1]) Kürzlich fanden Hett und Ahrens sogar bis zu 17,35 Proz. Kohlenwasserstoffe.

Der Schmelzpunkt des Ceresins wird durch einen beträchtlichen Paraffinzusatz bedeutend herabgedrückt. Für zollamtliche Zwecke ist daher zum Nachweis von Paraffin die Bestimmung des „Tropfpunktes" vorgeschrieben. Es ist dies diejenige Temperatur, bei welcher ein an einem Glasstab von 3 mm Dicke hängender Tropfen der zu untersuchenden Masse beim langsamen Erwärmen in einem nicht luftdicht verschlossenen, 30 mm weiten, 50 mm hohen Reagensglas abfällt. Für die Feststellung des Tropfpunktes ist das Reagensglas zu vier Fünfteln in Wasser einzutauchen, dessen Temperatur von Minute zu Minute um 1° C. steigen soll. Neben dem Glasstab ist das Thermometer in der Weise anzubringen, daß die Kugel in gleicher Höhe mit dem Tropfen 20 mm vom Boden des Glases absteht, und daß Glasstab und Thermometer sich gleich weit von den Wandungen des Glases befinden. Die Größe des Tropfens ist bei der Herstellung durch etwa 10 mm tiefes Eintauchen des Stabes in die auf einem Wasserbade schmelzende Masse so zu bemessen, daß der erstarrende Tropfen unter der ebenen Endfläche des Stabes nahezu eine Halbkugel bildet. Diese Vorschrift ist von Holde (Mitteil. der k. techn. Versuchsanst. zu Berlin 1899, 103) als unzuverlässig bezeichnet worden. Im Handelsgebrauche ist noch vielfach die Schmelzpunktsbestimmung nach der Pohlschen Methode üblich.

Zum Nachweis von Paraffin in Ceresin findet sich folgendes Verfahren angegeben: Man erwärmt die Probe mit Alkohol, läßt erkalten, filtriert und läßt einige Tropfen des Filtrats auf dem Uhrglas verdunsten. Paraffin soll sich unter dem Mikroskop durch die krystallinische Natur des Verdunstungsrückstandes zu erkennen geben. Das Verfahren ist aber unzuverlässig, und Paraffinzusätze sind mit Sicherheit in Gemischen bisher nicht erkennbar.

Bei Anwesenheit von Kolophonium zeigt das Ceresin eine Säurezahl. Zwar kommen unverfälschte Handelsprodukte vor, die von der Raffination mit Schwefelsäure her einen kleinen Säuregehalt aufweisen (Säurezahl bis 4), doch rentieren sich Verfälschungen mit Harz nur bei Zusätzen, die weit höher sind, als es diesen Zahlen entspricht. Kolophonium läßt sich im Alkoholauszug wie S. 238 beschrieben nachweisen und bestimmen.

XI. Seife.

Chemisch gesprochen, sind Seifen Salze der Fettsäuren. Wir unterscheiden Salze der Alkalimetalle einerseits und Salze der Erdalkali- und Schwermetalle andererseits. In der Technik wird jedoch der Ausdruck Seife gewöhnlich nur auf die Alkalisalze der nichtflüchtigen Fettsäuren angewendet. Je nachdem die Base Natron oder Kali ist, unterscheiden wir zwischen harten Seifen — Natronseifen — und weichen

Seifen — Kaliseifen (Schmierseifen). Diese Seifen werden auch lösliche Seifen genannt.

Die Salze der Erdalkali- und Schwermetalle werden als Metallseifen, wasserunlösliche Seifen bezeichnet (s. unten).

Die ***Natronseifen*** werden im großen nach zwei Verfahren dargestellt: 1. nach dem sogen. kalten Verfahren, 2. nach dem Kochverfahren (heißen Verfahren).

Zur Fabrikation nach dem ersten Verfahren, wozu starke kaustische Soda benutzt werden muß, eignen sich vorzugsweise die zur Kokosnußölgruppe gehörenden Pflanzenfette. Mit Hilfe dieser Fette lassen sich auch andere Fette, die durch konzentrierte Natronlauge nicht leicht angegriffen werden (wie Olivenöl, Talg, Schweinefett) in der Kälte in Seife überführen. Die so resultierenden „kaltgerührten" Seifen enthalten natürlich das gesamte Glyzerin, sowie auch alle in der Natronlauge etwa vorhandenen fremden Salze (und häufig auch freies Alkali und sogar auch unverseiftes Fett).

Theoretisch hat eine aus Kokosnußöl oder Palmkernöl bereitete Seife die folgende Zusammensetzung:

Fettsäureanhydride	54,50 Proz.
Natriumoxyd (Na_2O)	8,86 -
Wasser und Glyzerin (Diff.) . . .	36,64 -
	100,00 Proz.

Diesen Seifen werden häufig noch „Füllungsmittel" einverleibt.

Die nach dem zweiten Verfahren (Kochverfahren) hergestellten Seifen werden entweder aus den verschiedensten Gemischen neutraler Öle und Fette durch Kochen mit Natronlauge oder aus den im großen dargestellten „Fettsäuren" durch Kochen mit Natriumkarbonat und Natronlauge gewonnen. Der hierbei erhaltene „Seifenleim" wird mit Kochsalz ausgesalzen, der „Kern" wieder verleimt und durch geeignete „Abrichtung" in „Kernseife" übergeführt, die beim Abkühlen zu einer festen Masse erstarrt, so daß sie in die bekannten Seifenriegel geschnitten werden kann. Das Glyzerin der Neutralfette geht dabei in die „Unterlauge". Eine solche Seife kann nicht mit einem höheren Gehalte an Fettsäuren als 63—64 Proz. hergestellt werden. Die theoretische Zusammensetzung derselben ist, unter Annahme des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren von 275, die folgende:

Fettsäureanhydride	61,80 Proz.
Natriumoxyd	7,21 -
Wasser	30,99 -

Will man Seifen mit einem geringeren Gehalte an Wasser — wie bei der Fabrikation der pilierten Seifen (Toiletteseifen) — darstellen,

so muß die Kernseife zuvor durch Trocknen von einem Teile des Wassers („Konstitutionswasser") befreit werden. Will man umgekehrt Seifen mit höherem Wassergehalt herstellen, so werden der Kernseife Lösungen von Wasserglas, Soda, Glaubersalz, Kochsalz etc. entweder in der Seifenpfanne selbst einverleibt oder auch in besonderen Mischapparaten zugesetzt. Diese „gestreckten" oder „geschliffenen" Seifen sind die billigen Haushaltungsseifen, deren Fettsäuregehalt durch die Füllung sogar bis auf 12—16 Proz. herabgedrückt werden kann.

Weitere Abarten der Natronseifen sind 1. Transparentseifen, die entweder durch Auflösen von Kernseifen in Alkohol, Abdestillieren des Alkohols und Formen des gelatinösen Rückstandes dargestellt werden und hohe Prozentgehalte an Fettsäuren aufweisen, oder (billige) gefüllte, durch Zusatz von Zuckerlösung transparent gemachte Seifen sind, 2. Seifenpulver, Waschpulver, „Fettlaugenmehl", die durch Vermahlen von Natronseifen mit Soda hergestellt werden.

Die ***Kaliseifen (Schmierseifen)*** werden durch Kochen der Neutralfette oder der technischen „Fettsäuren" mit Kalilauge, resp. Pottasche und Kalilauge dargestellt. Ein Aussalzen findet bei der Fabrikation dieser Seifen nicht statt, daher verbleibt in den Schmierseifen — wie in den kaltgerührten harten Seifen — alles aus dem Neutralfette erhältliche Glyzerin, sowie der Überschuß des Alkalis, der Pottasche und alle etwa zugesetzten „Füllungen". Normale Schmierseifen können in der Seifenpfanne nicht mit einem höheren Fettsäuregehalte als etwa 40 Proz. dargestellt werden. Daher ist die theoretische Zusammensetzung einer Schmierseife, unter der Annahme des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren von 275, die folgende:

Fettsäureanhydride	38,700 Proz.
Kaliumoxyd (K_2O)	6,843 -
Wasser und Glyzerin (Diff.) . .	54,457 -
	100,000 Proz.

Auch die Kaliseifen werden häufig „gefüllt", so daß der Fettsäuregehalt der Handelsprodukte bis auf 25 Proz. und weniger sinkt.

Die Anzahl von Substanzen, die zugestandenermaßen den Seifen einverleibt werden, um ihnen irgend eine (wirklich oder angeblich) wertvolle Eigenschaft zu verleihen, ist nahezu Legion. Es muß in jedem einzelnen Falle dem Analytiker die Entscheidung darüber überlassen werden, ob Petroleum, Paraffin, Teeröl, Schwefel u. s. w. als Verfälschungsmittel anzusehen sind oder nicht.

Bei dem gegenwärtigen Stande der Seifenindustrie und im Hinblick auf die vom Publikum gestellten Anforderungen ist es schwer zu sagen, was eine Verfälschung konstituiert.

Harz (Kolophonium) ist ein legitimes Ersatzmittel der Fettsäuren, da die Alkalisalze der Harzsäuren Waschkraft besitzen. Daher wird Harzsäure, die man beim Zersetzen einer Seife mit Mineralsäure erhält, gewöhnlich als Fettsäure angerechnet.

Silikat und Borat besitzen ebenfalls Waschkraft; diese Substanzen müssen aber als auf der Grenzlinie zwischen legitimen Bestandteilen und Verfälschungen stehend angesehen werden.

Farbstoffe in Seifen dürfen nicht als unerlaubte Zusätze betrachtet werden, da im Handel gefärbte Seifen verlangt werden. Vorausgesetzt, daß der Farbstoff unschädlich ist, darf daher kein Widerspruch gegen denselben erhoben werden. Der Analytiker wird höchstens zu untersuchen haben, ob ein Farbstoff giftige Metalle enthält oder nicht.

Ätherische Öle in Seifen sind gegenwärtig nahezu ein notwendiger Bestandteil geworden. Die Menge derselben ist natürlich zumeist gering und beansprucht nur selten die Aufmerksamkeit des Analytikers.

Ein Zweifel darüber, daß eine Verfälschung stattgefunden hat, kann jedoch dann nicht obwalten, wenn man Füllmittel oder „Beschwerungsmittel" in einer Seife gefunden hat. Unter diese Kategorie fallen Stärke, Ton, Talk, Sand u. s. w. Der in einer als „Sandseife" verkauften Seife gefundene Sand kann natürlich nicht als Verfälschungsmittel angesehen werden.

Das ***Fettrohmaterial*** der Seifenfabrikation — die Neutralfette und die Fettsäuren — werden nach den im vorigen Kapitel angegebenen Methoden untersucht. In den technischen „Fettsäuren" wird die Menge des Neutralfettes und der Fettsäuren bestimmt (vergl. S. 229).

Im folgenden sind die zuverlässigsten Methoden (unter Weglassung einer großen Anzahl von Vorschlägen) für die ***Untersuchung und Bewertung von Handelsseifen*** angegeben. Ich habe keinen Versuch gemacht, einen vollständigen Gang einer Seifenanalyse, welche die Ermittelung aller Substanzen, die möglicherweise vorhanden sein können, einschließt, zu geben, da ein solches Vorgehen nur sehr wenig Wert haben würde.

Beim Probenehmen muß große Umsicht geübt werden, wenn schwere Irrtümer in der Wasserbestimmung vermieden werden sollen. Beim Aussetzen an die Luft trocknet Seife an der Oberfläche, und sobald sich eine trockene Schicht („Rinde") an den Außenflächen einer harten Seife gebildet hat, wird das Innere gegen Wasserverlust durch Verdunstung geschützt. Bei harten Seifen müssen daher die zur Analyse bestimmten Proben aus der Mitte des Seifenstückes entnommen werden, indem man die Rinde wegschneidet; wieviel weggeschnitten werden muß, kann meistens durch Besichtigung der Probe entschieden werden, da ein

Transversalschnitt zeigt, bis zu welcher Tiefe das Trocknen stattgefunden hat. Vorschläge, eine Probe mittels eines Korkbohrers zu nehmen oder durch Transversalschnitte ein Stück herauszuschneiden, um eine „Durchschnittsprobe" zu erhalten, führen zu falschen Resultaten. Wenn die zu untersuchende Probe frisch ist, also mindestens 30 Proz. Wasser enthält, dann wägt man eine etwas größere Menge ziemlich rasch ab (da Seife an die trockene Luft einer Wage leicht Wasser abgibt). Aus demselben Grunde soll auch die Probe vor dem Abwägen nicht in Scheiben geschnitten werden; dies ist höchstens zulässig, wenn eine pilierte Seife oder eine ausgetrocknete Seife vorliegt.

In solchen Fällen müssen die wohlbekannten Hilfsmittel zur Verhinderung eines Wasserverlustes während des Wägens angewandt werden.

Ähnliche Vorsicht muß beim Probeziehen einer Schmierseife beobachtet werden. Das Muster muß aus der Mitte entnommen werden.

a) Bestimmung der Fettmasse und des Gesamtalkalis.

Eine rasche und für die Zwecke der Handelsanalyse genügend genaue Methode ist die folgende: Man wägt 5—10 g der Probe (oder 50 g auf einer Zentigramme angebenden Wage) genau ab und löst in heißem Wasser in einem Becherglase oder einer Porzellanschale durch langsames Erwärmen, wobei man beständig mit einem Glasstabe durchrührt, um das Anbacken der Seife am Boden des Gefäßes zu verhindern. Nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange wird mit einem Überschusse titrierter Schwefelsäure (oder, falls die Chloride und Sulfate bestimmt werden sollen, verdünnter Salpetersäure) unter fortwährendem Rühren erwärmt, bis die abgeschiedenen Fettsäuren sich verflüssigt haben, etwa 5 g (oder 20 g für 50 g Seife) trocknen Bienenwachses oder Paraffins[1]) werden zugesetzt und wieder erhitzt, bis das Gemisch der Fettsäuren und des Wachses sich über der wäßrigen Lösung als eine klare, durchsichtige Ölschicht, frei von festen Partikelchen, abgeschieden hat. Man spült den Glasstab mit siedendem Wasser ab, erhitzt, bis die Fettsubstanz sich wieder zu einer Masse vereinigt hat, entfernt das Gefäß von der Wärmequelle und läßt erstarren. Ein etwaiger weißer Niederschlag am Boden des Gefäßes deutet auf die Anwesenheit von Silikat oder von Füllungsmitteln hin, die in Mineralsäuren unlöslich sind.

Der erstarrte Fettkuchen wird mittels eines Platinspatels abgenommen, mit kaltem Wasser abgespült und auf Filtrierpapier gebracht. Etwaige geringe Fettmengen, die an der Gefäßwandung anhängen, werden sorgfältig abgekratzt und mit der Hauptmasse vereinigt. Man

[1]) Wenn man weiß, daß die Fettsäuren zu einer harten Masse erstarren, kann der Zusatz von Wachs u. s. w. natürlich unterbleiben.

trocknet den Kuchen mit Filtrierpapier und bringt ihn auf das zuvor benutzte Uhrglas, mit der unteren Seite nach oben, läßt in einem Exsikkator trocknen und wägt. (Für die Betriebskontrolle, wozu am besten 50 g angewendet werden, ist es hinreichend genau, unmittelbar nach dem Trocknen mit Filtrierpapier zu wägen; man muß nur dafür Sorge tragen, daß alles Wasser, welches sich etwa in den Höhlungen des Kuchens befindet, entfernt wird.) Sollte der Kuchen etwa Höhlungen enthalten, welche Wasser und sogar Säure einschließen, was nur dann eintritt, wenn die Masse nicht genügend lange erhitzt worden ist, dann schmelze man den Kuchen in einer Porzellanschale über Wasser, lasse erstarren und verfahre, wie zuvor beschrieben.

Von dem so gefundenen Gewichte wird das Gewicht des Wachses oder Paraffins abgezogen, die Differenz als Fettmasse berechnet und, wenn keine weitere Untersuchung nötig ist, gewöhnlich als Fettsäure betrachtet; dies ist jedoch nur dann richtig, wenn man sich von der Abwesenheit von Neutralfett, Wachs und Unverseifbarem überzeugt hat. Harzsäure rechnet man als Fettsäure an, es sei denn, daß die Harzsäuren besonders bestimmt werden sollen. Die saure Flüssigkeit wird filtriert, der Überschuß der Säure mit Normalalkali zurücktitriert und somit das Gesamtalkali gefunden.

Etwaige lösliche Fettsäuren, die in der Seife vorhanden sind, gehen zum Teil in die saure Flüssigkeit über; in der Regel können dieselben vollständig vernachlässigt werden, es sei denn, daß Kokosnußöl- oder Palmkernölseifen vorliegen. In solchen Fällen ist es am besten, mit konzentrierten Lösungen zu arbeiten oder, falls es zulässig ist, Kochsalz zuzusetzen, welches das Lösen der Hauptmenge der löslichen Säuren verhindert, so daß der gelöst gebliebene Anteil vernachlässigt werden kann. Ist große Genauigkeit erforderlich, so zersetze man die Seife unter Äther und bringe dadurch die Fettsäuren so, wie sie sich abscheiden, in ätherische Lösung. Weniger genau ist es, die wäßrige Lösung bis zur Neutralität gegen Methylorange zu titrieren, darauf Phenolphtalein zuzusetzen und wiederum mit $^1/_{10}$ Normalalkali zu titrieren. In solchen Fällen berechnet man das bei der zweiten Titration verbrauchte Alkali etwa auf Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, vom Molekulargewicht 144 und addiert die so gefundene Menge zur Hauptmasse der Fettsäuren.

Eine beträchtliche Anzahl von Methoden ist von verschiedenen Chemikern vorgeschlagen worden, angeblich um größere Genauigkeit zu erzielen. Meiner Ansicht nach komplizieren sie jedoch nur die Analyse, ohne irgendwelche Vorteile zu bieten.

Wenn durch eine eingehendere Untersuchung die Abwesenheit von Neutralfett, Wachs und Unverseifbarem (S. 250) erwiesen worden ist,

dann wird die Fettmasse als Fettsäure angerechnet. Sie wird in einer vollständigen Seifenanalyse mit 0,9675 multiplizirt, um sie auf Anhydrid umzurechnen.

Je höher die Prozentzahl der Fettsäuren ist, um so mehr wirkliche Seife enthält die Probe. Ein Vergleich der Analysenresultate mit den oben gegebenen theoretischen Zusammensetzungen von Seifen wird bei der Bewertung einer Probe die geeignete Anleitung geben.

b) Gebundenes Alkali, freies kaustisches Alkali und alkalische Salze. Freie Fettsäuren.

Das Gesamtalkali ist die Summe der einzelnen Mengen von Alkali, die in der Seife vorhanden sind, als 1. Alkali an Fettsäuren und Harzsäuren gebunden: „Gebundenes Alkali", 2. freies kaustisches Alkali, 3. Alkali als Karbonat, Silikat oder Borat.

1. Das gebundene Alkali wird gewöhnlich durch Differenz gefunden, indem man die Summen der Alkalimengen, die unter 2. und 3. ermittelt wurden, von der wie oben für das Gesamtalkali gefundenen Menge abzieht. Dieses gebundene Alkali kann jedoch auch direkt bestimmt werden, indem man die alkoholische Lösung der Seife (2.), nachdem man sie gegen Phenolphtalein neutral gemacht hat, nach Zusatz von Methylorange titriert. Dieses mag zur Kontrolle ausgeführt werden, oder um die Bestimmung des Alkalis, welches als Karbonat, Silikat oder Borat vorhanden ist, zu umgehen, da letztere Menge dann offenbar durch Differenz gefunden werden kann.

2. Freies kaustisches Alkali. Man stellt zuerst eine Vorprobe an, indem man einen Tropfen alkoholischer Phenolphtaleinlösung auf eine frische Schnittfläche der Seife fallen läßt. Eine rote Färbung weist auf die Anwesenheit von freiem Natronhydrat hin; falls die Seife feucht ist, kann die rote Färbung auch durch Karbonat, Silikat oder Borat hervorgerufen sein. Ist die Seife ausgetrocknet, so bringen die genannten alkalischen Salze keine Rötung hervor. Um das freie kaustische Alkali von alkalischen Salzen zu trennen, wird ein Teil der Probe in absolutem Alkohol gelöst und filtriert. Die alkalischen Salze bleiben auf dem Filter, so daß das alkoholische Filtrat nunmehr mit Phenolphtalein geprüft werden kann.

Sachgemäß fabrizierte Seifen sollten kein freies kaustisches Alkali enthalten; insbesondere gilt dies von Toiletteseifen. Da große Sorgfalt und Erfahrung beim „Abrichten" erforderlich sind, wenn eine Seife praktisch kein freies Alkali enthalten soll, so findet man in den meisten gewöhnlichen Handelsseifen, namentlich Haushaltungsseifen, einen Überschuß an freiem kaustischen Alkali. Ist diese Menge sehr gering, so wird die kaustische Soda beim Aussetzen an die Luft in Karbonat ver-

wandelt, so daß in manchen Fällen kein freies kaustisches Alkali gefunden wird, insbesondere, wenn man nur die äußeren Schichten der Seife prüft.

Freies kaustisches Alkali wird quantitativ bestimmt (Hope, Chem. News. 1881, 219), indem man 10—30 g der Probe in heißem, absolutem Alkohol in einem lose verschlossenen Kolben (um Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft zu verhindern) auflöst. Stark wasserhaltige Seifen müssen zunächst teilweise von Wasser befreit werden, wobei man Zutritt von Luft (Kohlensäure) auszuschließen hat. Die heiße Lösung wird rasch filtriert, wobei man Sorge dafür trägt, daß sich die Seife nicht als gelatinöse Masse auf dem Filter ausscheide. Wenn die Operation mit Umsicht ausgeführt wird, so kann man eines Heißwassertrichters vollständig entraten. Das Filter wird mit absolutem Alkohol gewaschen und das Filtrat in einem enghalsigen Kolben aufgefangen. Man setzt nun Phenolphtalein zu und titriert die Lösung mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure. In manchen Fällen wird die alkoholische Seifenlösung sich gegen Phenolphtalein sauer verhalten. Die saure Reaktion mag dem Vorhandensein eines sauren Salzes (Distearat, Dipalmitat, Dioleat) infolge fehlerhafter „Abrichtung" zuzuschreiben sein, oder auch dem Umstande, daß der fertigen Seife Fettsäuren zugesetzt wurden, in der Absicht, freies Alkali zu neutralisieren. Die Menge von $^1/_{10}$ Normalalkali, die erforderlich ist, um die Lösung zu neutralisieren, wird als freie Fettsäure angesehen und auf Ölsäure berechnet.

3. Der auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand enthält Karbonat, Silikat und Borat, mit welchen andere unlösliche Substanzen, die als Füllmittel zugesetzt waren, wie Stärke, Talk, Farbstoff u. s. w., vermischt sein können. (Betreffs einer vollständigen Untersuchung dieses Niederschlages vergl. S. 250.) Zur Bestimmung des in den alkalischen Salzen enthaltenen Alkalis wird der Niederschlag auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen (vergl. e) 1.). Das Alkali im Filtrat wird durch Titrieren mit Normalsäure nach Zusatz von Methylorange ermittelt. Die Säure wird auf Na_2O umgerechnet.

c) Bestimmung von Wasser.

Die direkte Bestimmung des Wassers in einer Seife ist in der Regel eine unnötige Operation. Bei Kernseifen genügt es für alle praktischen Zwecke, die Fettsäuren auf Anhydride zu berechnen und die Menge von Alkali, die in den verschiedenen Formen gefunden wurde, hinzuzuaddieren. Das Wasser wird dann durch Differenz gefunden.

Die direkte Bestimmung von Wasser wird daher nur in Ausnahmefällen vorgenommen. Hierzu bringt man die Seife in dünnen Spänen in eine Porzellanschale, wägt mit einem Glasstabe, so daß von Zeit zu Zeit die trockene Haut, welche das Entweichen von Wasser aus den inneren

Schichten verhindert, durchbrochen werden kann. Dies ist besonders erforderlich bei stark gefüllten Seifen.

Für die Bewertung einer Seifenprobe genügen meistens die unter a) bis c) angegebenen Bestimmungen. Weitergehende Untersuchungen erstrecken sich auf die Prüfung der Fettmasse und den Nachweis und die Bestimmung anderer Bestandteile der Probe.

d) Untersuchung der Fettmasse.

Falls bei der Abscheidung der Fettmasse kein Wachs u. s. w. angewendet wurde, so kann dieselbe sofort für die weitergehende Untersuchung in Arbeit genommen werden. Die Fettmasse kann außer Fettsäuren enthalten: 1. Harzsäuren, 2. Neutralfett, 3. Unverseifbares.

1. Harzsäuren. Diese werden nach Twitchells Verfahren bestimmt, da Lewkowitsch nachgewiesen hat, daß die älteren von Barfoed und Gladding u. s. w. vorgeschlagenen Methoden und deren Modifikationen zu unzuverlässigen Resultaten führen.

Twitchells Verfahren beruht auf der Eigenschaft der aliphatischen Säuren, bei Behandlung mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung in Ester übergeführt zu werden, während Kolophonium bei derselben Behandlung nur eine sehr geringe Veränderung erleidet, indem sich Abietinsäure aus der Lösung ausscheidet.

2—3 g des Gemisches von Fettsäuren und Harzsäuren werden in einem Kolben genau abgewogen und in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols (90-proz. Alkohol darf nicht benutzt werden, da sonst die Umwandlung der Fettsäuren in Äthylester nicht vollständig ist) aufgelöst. Der Kolben wird in kaltes Wasser eingesenkt und durch die Flüssigkeit ein Strom trockenen Salzsäuregases durchgeleitet. Nach etwa dreiviertel Stunden, wenn das Gas unabsorbiert durch die Lösung streicht, wird die Operation als beendet angesehen. Um möglichst vollständige Esterifizierung zu erzielen, läßt man den Kolben eine Stunde lang stehen. Während dieser Zeit steigen die Äthylester und die Harzsäuren als eine ölige Schicht an die Oberfläche. Man verdünnt alsdann den Kolbeninhalt mit 5 Vol. Wasser und erhitzt, bis die wäßrige Lösung klar geworden ist. Die Analyse kann nun entweder a) volumetrisch oder b) gravimetrisch zu Ende geführt werden.

a) Volumetrisches Verfahren. Der Inhalt des Kolbens wird in einen Scheidetrichter übergeführt und der Kolben mehrmals mit Äther nachgespült. Nachdem man gut durchgeschüttelt hat, wird die saure Lösung abgezogen und die rückständige ätherische Lösung, welche die Äthylester der Fettsäuren und die Harzsäuren enthält, mit Wasser gewaschen, bis die Salzsäure völlig entfernt ist. Man gibt nun 50 ccm

Alkohol zur Lösung und titriert mit Normalkalilauge oder Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator. Die Harzsäuren verbinden sich sofort mit dem Alkali, während die Äthylester fast unverändert bleiben. Man nimmt 346 als das Verbindungsgewicht des Harzes an; dann gibt die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Normalalkalis mit 0,346 multipliziert die Menge des Harzes in der Probe an.

b) Gravimetrisches Verfahren. Der Kolbeninhalt wird mit etwas Petroleumäther, der unter 80° siedet, vermischt und in einen Scheidetrichter übergeführt; der Kolben wird mit Petroleumäther nachgewaschen. Die Petroleumätherschicht soll etwa 50 ccm betragen. Nach dem Durchschütteln zieht man die saure Lösung ab, wäscht die Petroleumätherlösung einmal mit Wasser, zieht das Wasser ab und gibt dann in den Scheidetrichter 50 ccm einer wäßrigen Kalilauge, die 0,5 g Kalihydrat und 5 ccm Alkohol enthält. Die Harzsäuren werden durch die verdünnte Ätzkalilösung unter Bildung von Seifen ausgezogen, während die im Petroleumäther gelösten Äthylester auf der Oberfläche schwimmen. Man zieht die Seifenlösung ab, zersetzt sie mit Salzsäure und bringt die abgeschiedenen Harzsäuren entweder in Substanz auf ein Filter, oder, was vorzuziehen ist, man extrahiert sie mit Äther und wägt nach dem Verdampfen des Äthers. Der Rückstand gibt die in der Probe enthaltenen Mengen Harz an.

Von allen bisher für die Bestimmung von Harzsäuren vorgeschlagenen Methoden liefert die Twitchellsche Methode die besten Resultate. Sie dürfen jedoch nicht als streng genau betrachtet werden; wie Lewkowitsch (Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, 504) in einer ausführlichen Untersuchung über das volumetrische und gravimetrische Verfahren bewiesen hat, geben dieselben nur angenäherte Resultate.

Kürzlich wurde eine Kombination der Gladdingschen Methode mit der Twitchellschen von Holde (Mitt. a. d. Königl. Techn. Versuchsanst. 1902, 41) vorgeschlagen. Da jedoch die hierbei anzubringenden Korrektionen mir etwas willkürlich erscheinen, muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

2. Neutralfett. Eine richtig angefertigte Seife wird nur selten unverseiftes Fett enthalten. Falls neutrale Fettsubstanzen der fertigen Seife absichtlich zugesetzt worden sind, wie z. B. bei den „überfetteten" Seifen (Zusatz von Olivenöl oder — bei gewissen Toiletteseifen — Wollwachs), so werden dieselben zusammen mit etwa vorhandenem Unverseifbarem erhalten werden. Dieses Neutralfett muß dann von dem Unverseifbaren getrennt werden.

Das Neutralfett plus Unverseifbares kann direkt aus der Seifenprobe erhalten werden, indem man eine gewogene Menge in Wasser oder Alkohol auflöst, mit Normalkalilauge nach Zusatz von Phenolphtalein

titriert, um etwa vorhandene freie Fettsäuren zu neutralisieren, und die Seifenlösung, wie S. 175 beschrieben, extrahiert.

Der Rückstand der ätherischen Lösung besteht aus Neutralfett plus Unverseifbarem. Die Trennung der beiden Bestandteile wird durch Verseifen der Masse bewirkt, worauf dann wiederum mit Äther extrahiert wird.

Falls Unverseifbares nicht vorhanden ist, so besteht die Hauptmenge des Ätherrückstandes aus Neutralfett; im Nichtfalle wird das Neutralfett durch Differenz gefunden oder kann auch direkt gefunden werden durch Isolierung der Fettsäuren und Umrechnung ihrer Menge auf Glyzeride.

Eine Komplikation tritt ein, wenn die Seife Wollwachs enthält. Vermutet man letzteres, so muß der Ätherrückstand mit verdünntem alkoholischen Kali auf dem Wasserbade verseift werden, um so mindestens einen Teil des Wollwachses in der Form von Unverseifbarem zu erhalten.

3. Unverseifbares. Das Unverseifbare wird zusammen mit dem Neutralfett, wie beschrieben, bestimmt. Falls kein Neutralfett gefunden wurde, so ist der gesamte Ätherrückstand als Unverseifbares anzusehen. Dasselbe wird nach der S. 194 beschriebenen Methode untersucht.

Außer den S. 194 angegebenen Substanzen muß auch die Anwesenheit von Vaselin, Petroleumkohlenwasserstoffe, Naphthalin, Petroleum, Wollfettkohlenwasserstoffen u. s. w. ins Auge gefaßt werden.

Die Untersuchung der Fettsäuren selbst (nach dem Abscheiden der Harzsäuren, des Neutralfettes und des Unverseifbaren) wird nach den im vorigen Kapitel beschriebenen Methoden ausgeführt.

e) In Alkohol unlösliche Substanzen.

Die Bestimmung aller derjenigen Substanzen, die in Alkohol unlöslich sind, wird zweckgemäß mit der Ermittelung des freien kaustischen Alkalis (S. 246) verbunden, indem man das Unlösliche auf einem bei 100° getrockneten und tarierten Filter sammelt und nach dem Trocknen bei 100° wägt.

Gute Seifen geben meist einen vernachlässigenswerten Rückstand. Nur die nach dem „Alkoholverfahren“ dargestellten Toiletteseifen sind ganz frei von unlöslichen Substanzen.

Der auf dem Filter verbliebene Rückstand kann bestehen aus:

1. Wasserlöslichen Substanzen, wie Chlorid, Sulfat, Karbonat, Silikat und Borat der Alkalimetalle.

2. Wasserunlöslichen mineralischen Substanzen, wie Farbstoffen, „Füllungs“- und „Beschwerungs“-Mitteln, wie Specksteinpulver u. s. w.

3. Organischen Substanzen, insbesondere Stärke, Dextrin, Gelatine (Carrageenschleim).

1. Wasserlösliche Substanzen. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wird mit kaltem Wasser gewaschen, damit etwa vorhandene Gelatine nicht aufgelöst werde. Die Anwesenheit von Silikat wird bereits bei der Bestimmung der Fettmasse, d. h. bei der Zersetzung der Seife mittels Säure, siehe oben unter a), bemerkt worden sein. Die Kieselsäure kann, vorausgesetzt, daß keine anderen wasserunlöslichen Substanzen vorhanden sind, an dieser Stelle bestimmt werden, indem man das Filtrat mit Salzsäure ansäuert, nachdem man das Gesamtalkali mittels Titration bestimmt hat (siehe b) 3.), und in der üblichen Weise zur Trockne eindampft. Das Filtrat von der abgeschiedenen Kieselsäure kann dann auf Borsäure untersucht werden.

Falls Borsäure abwesend ist, kann Karbonat und Silikat aus dem bei der Titration gefundenen Alkali und der durch Wiegen ermittelten Kieselsäure gefunden werden. Falls auch Borsäure vorhanden ist, und die Menge derselben bestimmt werden soll, teilt man die wäßrige Lösung am besten in drei Teile. Im ersten Teile bestimmt man die Kohlensäure, in dem zweiten Teile die Kieselsäure und in dem dritten Teile das Gesamtalkali durch Titration.

Chloride und Sulfate werden am besten in aliquoten Anteilen der sauren Flüssigkeit, die man nach dem Abscheiden der Fettmasse, wie unter a) beschrieben, erhalten hat, bestimmt. Es sei wiederholt, daß in diesem Falle Salpetersäure zur Zersetzung der Seifen angewendet werden muß.

2. Der wasserunlösliche Anteil wird eingeäschert, um organische Substanzen zu verbrennen, und der Rückstand gewogen. Die Asche wird in der üblichen Weise qualitativ und quantitativ untersucht.

3. Organische Substanzen. Die mikroskopische Untersuchung des gesamten in Alkohol unlöslichen Rückstandes kann wertwolle Fingerzeige liefern. Stärke kann auf diese Weise nachgewiesen werden. Die mikroskopische Untersuchung mag durch die Jodprobe bestätigt werden. Falls die quantitative Bestimmung erforderlich ist, wird die Stärke in Glukose (Stärkezucker) übergeführt, indem man den alkoholunlöslichen Rückstand auf dem Filter mit kaltem Wasser wäscht, um die wasserlöslichen Substanzen und Dextrin zu entfernen, und darauf mit verdünnter Schwefelsäure kocht, wobei man das verdampfende Wasser ersetzt. Die Flüssigkeit wird dann mit Kaliumkarbonat neutralisiert, filtriert und der Stärkezucker durch Titrieren mit Fehlingscher Lösung in der üblichen Weise bestimmt.

Dextrin ist gleichzeitig mit den löslichen Salzen mittels kalten Wassers entfernt worden. Das Dextrin wird bestimmt durch Ausfällen

mit Alkohol. Dies geschieht am besten in einem mit einem Glasstabe gewogenen kleinen Becherglase. Die Flüssigkeit wird energisch durchgerührt, so daß alles Dextrin sich an den Seitenwänden des Becherglases absetzt. Man gießt dann die wäßrige Flüssigkeit ab, wäscht das Dextrin mit Alkohol und bestimmt durch Wiegen des Becherglases nach dem Trocknen bei 100°.

Gelatine wird durch Waschen des alkoholunlöslichen Rückstandes mit heißem Wasser entfernt. Das Filtrat wird alsdann mittels Gerbsäure geprüft.

f) Andere in Seife vorkommende Substanzen.

1. Glyzerin. Die geringen Mengen Glyzerins, welche in harten, nach dem Kochverfahren dargestellten Seifen zurückbleiben, können mit Genauigkeit nur unter Anwendung einer großen Seifenmenge bestimmt werden. Beim Zersetzen der Seife mit Mineralsäure geht das Glyzerin in die wäßrige Lösung über; diese wird nach der unter „Bestimmung von Glyzerin in Seifenlaugen“ (S. 256) zu beschreibenden Methode analysiert. Aus der Menge von Glyzerin kann man erschließen, ob eine harte Seife nach dem kalten Verfahren dargestellt worden ist. In diesem Falle werden etwa 5 Proz. Glyzerin gefunden. Das Fehlen von Glyzerin in einer Schmierseife beweist, daß dieselbe aus Fettsäuren dargestellt worden ist.

Beträchtliche Mengen Glyzerin werden manchen Toiletteseifen in der Piliermaschine zugesetzt. Glyzerin muß dank seinen kosmetischen Eigenschaften als wertvoller Bestandteil einer Seife angesehen werden. Man bestimmt das Glyzerin durch Lösen der Seife in Wasser, Abscheiden der Fettmasse mittels einer Mineralsäure und Abfiltrieren. Das Filtrat wird mit Baryumkarbonat neutralisiert und zur Sirupkonsistenz eingedampft; der Rückstand wird alsdann mit einem aus 3 Tln. 95-proz. Alkohols und 1 Tl. Äther bestehenden Gemische ausgezogen. Die alkoholische Lösung wird filtriert, auf dem Wasserbade bis auf eine geringe Menge eingedampft und schließlich unter einem Exsikkator getrocknet. Das Glyzerin wird in dem so erhaltenen Rohglyzerin nach dem Acetinverfahren (S. 174) bestimmt.

Falls in einer Seife auch Zucker vorhanden sein sollte, wie z. B. in billigen Transparentseifen, muß der Zucker zunächst entfernt werden.

2. Zucker findet sich in beträchtlichen Mengen — bis zu 25 Proz. und mehr — in billigen Transparentseifen. Die Bestimmung des Rohrzuckers wird am besten dadurch ausgeführt, daß man das in a) erhaltene Filtrat oder einen aliquoten Teil desselben mit verdünnter Schwefelsäure kocht, um den Zucker zu invertieren, darauf die Lösung alkalisch macht und mit Fehlingscher Lösung erhitzt, nachdem man reichlich verdünnt hat, um eine Oxydation des Glyzerins zu vermeiden. Das abge-

schiedene Kupferoxydul wird in der üblichen Weise bestimmt und auf Rohrzucker berechnet. Falls eine beträchtliche Menge von Zucker vorhanden ist, kann derselbe polarimetrisch bestimmt werden.

Kommen Glyzerin und Zucker gleichzeitig vor, so wird die Trennung nach Donath und Mayrhofer (Zsch. f. analyt. Chem. **20**, 383) dadurch ausgeführt, daß man der Lösung eine Menge gelöschten Kalkes zusetzt, die hinreicht, den Zucker zu binden, darauf eine gleiche Menge gewaschenen und geglühten Sandes zumischt, bis zur Sirupkonsistenz eindampft, den Rückstand nach dem Abkühlen pulvert und in einem verschlossenen Kolben mit 80—100 ccm eines Gemisches gleicher Volumina Alkohols und Äthers extrahiert. Die Lösung soll nun nur Glyzerin, frei von Zucker, enthalten. Das Glyzerin wird dann, wie unter 1. beschrieben, bestimmt.

3. Karbolsäure. Die Bestimmung von „Karbolsäure" (Phenol und Kresole) in Karbolseifen wird mit hinreichender Genauigkeit nach dem folgenden Verfahren ausgeführt (Lewkowitsch):

Man wägt eine größere Menge der Probe (etwa 100 g) ab, löst in heißem Wasser und setzt so viel Natronlauge zu, daß die Lösung stark alkalisch wird. Man scheidet alsdann die Seife durch Zusatz von Kochsalz aus, filtriert den „Kern" ab und wäscht die Seife mit Kochsalzlösung. Die Lösung, welche nun das Phenol und die Kresole als Natriumsalze enthält, wird eingedampft und etwa gelöste Seife durch erneuten Zusatz von Kochsalz ausgefällt. Man filtriert wiederum, dampft auf eine geringe Menge ein, bringt die Lösung in einen graduierten Stöpselzylinder von 50—100 ccm Inhalt, setzt so viel Salz zu, daß etwas ungelöst bleibt, und säuert mit Schwefelsäure an. Man liest das Volumen der abgeschiedenen Phenole ab und setzt die Anzahl Kubikzentimeter als ebensoviel Gramme in die Rechnung ein.

Ist größere Genauigkeit erforderlich, so bringt man die abgeschiedenen Phenole in ätherische Lösung, dampft den Äther ab und bestimmt die Menge des Phenols und der Kresole nach den Bd. II, S. 772 ff. beschriebenen Methoden.

Die ***Metallseifen*** sind entweder Salze der Fettsäuren oder der Harzsäuren oder ein Gemisch beider, wie z. B. die S. 204 beschriebenen Sikkative. Zu dieser Klasse von Seifen gehören auch die Bleipflaster (hauptsächlich Bleioleat), Aluminiumoleat, das zum Verdicken von Schmierölen verwendet wird, Kalkseifen, die zur Herstellung „konsistenter Fette" dienen, Magnesiumoleat, dessen petrolätherische Lösung in der „chemischen Wäsche" von Seidenstoffen zur Verhütung elektrischer Funken dient, und endlich die Zink-, Eisen-, Chrom- und Kupferseifen, die als Rostschutzmittel bei den Anstrichfarben Verwendung finden.

Behufs analytischer Untersuchung werden die Metallseifen mittels einer geeigneten Mineralsäure (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure)

zersetzt, wodurch man die Fettsäuren (und Harzsäuren) als eine ölige Schicht, oder, falls man die Salze unter Äther zersetzt (was in vielen Fällen das geeignetste Verfahren ist), in ätherischer Lösung erhält. Das Metall geht in die saure Lösung über; die abgeschiedenen Fettsäuren (und Harzsäuren) werden, wie bereits oben beschrieben, untersucht.

XII. Glyzerin.

Die im Handel erhältlichen Glyzerine teilt man ein in: 1. Rohglyzerin, 2. destilliertes Glyzerin, Dynamitglyzerin, 3. chemisch reines Glyzerin.

1. Rohglyzerin.

Je nach der Herkunft werden im Handel 3 Sorten von Rohglyzerin unterschieden, a) Saponifikationsrohglyzerin, b) Destillationsrohglyzerin, c) Seifenlaugenrohglyzerin, Laugenrohglyzerin, Seifenrohglyzerin.

a) Saponifikationsrohglyzerin.

Dieses Glyzerin entstammt dem Autoklavenverfahren (siehe S. 225). Es wird bis auf das spez. Gewicht 1,240—1,242 eingedampft und wird als „28° Bé Saponifikationsrohglyzerin“ oder „Kerzenrohglyzerin“ verkauft. Es hat einen rein süßen Geschmack und variiert in der Farbe von hellgelb bis dunkelbraun. Mit Bleiessig gibt es nur einen schwachen Niederschlag; mit Salzsäure soll es kaum eine Trübung geben. Die Bewertung dieses Glyzerins umfaßt die Bestimmung der Asche, welche 0,3—0,5 Proz. nicht überschreiten soll, die Bestimmung des reinen Glyzerins und der organischen Verunreinigungen.

Das Reinglyzerin wird am besten nach der Acetinmethode bestimmt (s. S. 174). Von den Oxydationsmethoden ist nur die (Hehnersche Modifikation der) Bichromatmethode zu empfehlen. Wie Lewkowitsch (Analyst. 1903, 104) gezeigt hat, wird jedoch nach letzterer Methode und zwar namentlich bei unreinem Glyzerin der Prozentgehalt zumeist zu hoch gefunden.

Da jedoch die Bichromatmethode noch vielfach in der Handelsanalyse angewendet wird, sei sie hier beschrieben. Die folgenden Normallösungen sind erforderlich. 1. Eine Lösung von Kaliumbichromat, 74,86 g $Cr_2O_7K_2$ pro Liter enthaltend[1]). Der wirkliche Oxydationswert der Lösung muß durch Titrieren mit einer bekannten Lösung von Ferro-

[1]) Hehner empfiehlt, 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure zuzusetzen, ehe man auf 1000 ccm auffüllt. Ich halte es jedoch für besser, die nicht angesäuerte Bichromatlösung vorrätig zu halten und die Schwefelsäure erst bei Ausführung des Versuches zuzusetzen.

sulfat oder reinem Ferroammoniumsulfat oder reinem Eisendraht bestimmt werden. 2. Lösung von Ferroammoniumsulfat, etwa 240 g pro Liter enthaltend. 3. Eine Bichromatlösung, die durch Verdünnen von 100 ccm der Lösung 1. auf ein Liter hergestellt ist. Die Lösung 2. wird genau auf die starke Bichromatlösung eingestellt, von welcher 1 ccm 0,01 g Glyzerin entspricht. Etwa 1,5 g Rohglyzerin werden in einem 100 ccm-Kolben genau abgewogen, mit etwas Wasser verdünnt, Silberoxyd zugesetzt (oder etwas Kupfersulfat und Kalilauge) und nach kurzem Stehen mit einigen Tropfen Bleiacetat versetzt und auf 100 ccm aufgefüllt. Man filtriert, bringt 25 ccm dieser Lösung in ein mittels Bichromatlösung und konzentrierter Schwefelsäure gereinigtes Becherglas und setzt 40 ccm der konzentrierten Kaliumbichromatlösung zu. Da die Bichromatlösung notwendigerweise eine konzentrierte ist, so muß nicht nur das Abmessen mit größter Sorgfalt ausgeführt werden, sondern auch die Temperatur der Lösung muß genau beobachtet werden. Hehner gibt an, daß die konzentrierte Bichromatlösung sich um 0,05 Proz. per Grad ausdehnt. Ich vermeide Korrektionen, indem ich die Lösungen bei der Normaltemperatur in einem großen Wasserbade halte, bis die Titration beendet ist.

Man setzt nun 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglase und hält es 2 Stunden lang im siedenden Wasser. Der Überschuß des Bichromates wird dann mit einem Überschuß von Ferroammoniumsulfatlösung reduziert und der Überschuß des letzteren schließlich mit verdünnter Bichromatlösung zurücktitriert, wobei Kaliumferricyanid als Indikator dient.

Der Prozentgehalt der Handelsmuster schwankt in der Regel zwischen 85 — 90 Proz. Organische Verunreinigungen werden quantitativ bestimmt, indem man einige g in einer Platinschale im Trockenofen langsam auf 160° erhitzt. Schnelles Erhitzen führt zur Bildung von Polyglyzerinen, die den Rückstand zu hoch erscheinen lassen. Man verfährt am besten in der Weise, daß man von Zeit zu Zeit das Glyzerin in der Platinschale mit einigen Tropfen Wassers befeuchtet, so daß sich das Glyzerin mit den Wasserdämpfen verflüchtigen kann. Man trocknet bis zur Gewichtskonstanz. Die nun gefundene Menge besteht aus der Summe der Asche und organischen Verunreinigungen. Durch Verglühen findet man die Asche und zieht deren Gewicht von dem gefundenen Gesamtgehalte ab.

b) Destillationsrohglyzerin.

Dieses Rohglyzerin wird aus den sauren Wässern erhalten, die beim Säureverseifungsverfahren erhalten werden. Es wird ebenfalls auf das spezifische Gewicht 1,240—1,242 eingedampft, hat gewöhnlich eine

hellgelbe Farbe und einen scharfen adstringierenden Geschmack und riecht beim Verreiben auf der Handfläche unangenehm. Es enthält in der Regel 84—86 Proz. Reinglyzerin. Der Aschengehalt liegt gewöhnlich zwischen 2—3,5 Proz. Der Prozentgehalt an Glyzerin wird sicherer nach dem Acetinverfahren als nach dem Oxydationsverfahren bestimmt. Mit Bleiessig gibt dieses Rohglyzerin einen starken Niederschlag; auf Zusatz von Salzsäure tritt meist eine starke Trübung ein (Fettsäuren).

c) Seifenlaugenglyzerin, Laugenglyzerin, Seifenrohglyzerin.

Dieses Glyzerin wird aus den Unterlaugen der Seifenfabriken gewonnen. Das spezifische Gewicht der Handelsmuster soll nicht unter 1,3 liegen, der Gehalt an Reinglyzerin soll im Minimum 80 Proz. betragen; der Gehalt an Salzen soll das Maximum von $10^1/_2$ Proz. nicht überschreiten.

Der Prozentgehalt an Reinglyzerin wird auch hier sicherer nach der Acetinmethode als nach der Bichromatmethode (S. 254) ermittelt.

Zur Bestimmung der Asche werden 3—$\dot{5}$ g in einer Platinschale über einem kleinen Brenner langsam verraucht. Die Schale wird erst dann etwas stärker erhitzt, wenn das meiste Glyzerin verjagt ist und ein voluminöser kohliger Rückstand in der Schale verbleibt. Man verkohlt alle organische Substanz, wobei sich jedoch kein Kochsalz verflüchtigen darf. Die verkohlte Masse wird mit Wasser erschöpft und das Filtrat in der Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand, der weiß sein muß, wird erhitzt (nicht über 400°, um Verflüchtigung von Natriumchlorid zu vermeiden) und gewogen. Die Kohle kann in der Regel vernachlässigt werden. Vizern empfiehlt, auch den Kohlenstoff zu verbrennen; dies mag notwendig sein, wenn die Probe Kalk enthält.

Rohglyzerine, welche Sulfate und Thiosulfate enthalten, sind für den Raffineur fast wertlos, daher ist der qualitative Nachweis dieser Substanzen von Wichtigkeit.

2. Destillationsglyzerine, Dynamitglyzerine (vgl. Bd. II, S. 480).

Diese Glyzerine werden aus den oben beschriebenen Rohglyzerinen durch Destillation erhalten.

Die destillierten Glyzerine variieren in der Farbe von gelb bis nahezu weiß. Ihr Glyzeringehalt schwankt je nach dem spez. Gewichte, das meist zwischen 1,220—1,260 liegt. Der Gehalt an Reinglyzerin kann annähernd mittels des spezifischen Gewichts gefunden werden (vergl. Tab. S. 259). Da jedoch diese Glyzerine geringe Mengen von Asche enthalten, so muß bei genauen Bestimmungen das Reinglyzerin nach der Acetin- oder Bichromatmethode oder nach der Permanganatmethode

(s. S. 263) bestimmt werden. Auch hier führen die Oxydationsmethoden leicht zu zu hohen Resultaten. Als Dynamitglyzerin wird im Handel diejenige Qualität des destillierten Glyzerins bezeichnet, die ein spezifisches Gewicht von 1,261 und darüber hat. Die Farbe variiert zwischen tiefgelb bis hellstrohgelb. Die Qualitätsprüfung des Dynamitglyzerins unterliegt besonderen Vereinbarungen zwischen Verkäufer und Käufer. Aus einer großen Zahl von Kaufsspezifikationen stelle ich die folgenden zusammen:

a) Spezifisches Gewicht. Dieses darf nicht weniger als 1,261 bei 15,5° betragen.

b) Kalk, Magnesium und Tonerde müssen abwesend sein.

c) Chloride dürfen nur in Spuren vorhanden sein. 1 ccm Glyzerin mit 2 ccm Wasser verdünnt darf auf Zusatz von Silbernitrat keine stark milchige Trübung geben.

d) Arsen. Nur Spuren sind zulässig. Da die Gutzeitsche Methode (S. 264) zu scharf ist, wird folgende Methode angewandt: Das zu untersuchende Glyzerin wird mit einer sehr geringen Menge von Ammoniak gerade alkalisch gemacht und nun Silbernitrat zugesetzt. Eine milchige Trübung darf nicht bemerkbar sein. Man muß sich vor einem Überschuß an Ammoniak hüten, da arsenigsaures Silber in Ammoniak löslich ist.

e) Organische Fremdstoffe. 1 ccm der Probe wird mit 2 ccm Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen einer 10-proz. Silbernitratlösung versetzt. Innerhalb 10 Minuten darf sich die Lösung weder schwärzen noch bräunen.

f) Gesamtrückstand. Dieser wird, wie oben beschrieben (S. 255), bestimmt.

g) Freie Säuren. Das Glyzerin darf blaues Lackmuspapier nicht röten. Flüchtige Fettsäuren werden am schnellsten an dem Fruchtäthergeruch erkannt, der sich beim Erhitzen der Probe mit Alkohol und reiner konzentrierter Schwefelsäure bemerkbar macht. 1 ccm mit 2 ccm Wasser verdünnt darf auf Zusatz von starker Salzsäure keine Trübung geben.

h) Nitrierungs- und Scheidungsprobe (Lewkowitsch, Chem.-Ztg. 1895, S. 1423). Ein Handelsmuster kann sich in den vorangehenden Proben vollkommen stichhaltig erweisen und trotzdem für die Fabrikation von Nitroglyzerin untauglich sein. Die Brauchbarkeit muß daher durch die folgende Methode, die dem Verfahren im Großen nachgebildet ist, besonders konstatiert werden. 375 g eines Salpetersäure-Schwefelsäuregemisches (bereitet durch Mischen eines Gewichtsteiles rauchender Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5 mit zwei Gewichtsteilen reiner konzentrierter Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,845), das man zuvor in einem verschlossenen Gefäße erkalten läßt, werden in einem Becherglase von etwa 500 ccm Inhalt abgewogen; ein Thermometer, welches während der Nitrierung als Rührer dient, wird hineingestellt und das Becherglas

in ein geräumiges, mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß gebracht. In letzterem zirkuliert durch einen starken Gummischlauch, der sorgfältig an die Wandung des Kühlgefäßes gelegt wird, ein Strom kalten Wassers, so daß das Kühlwasser über den Rand des Gefäßes hinwegläuft. Es ist dringend darauf zu achten, daß der Gummischlauch sicher am Leitungshahn befestigt ist, wenn die Nitrierung in der Nähe des letzten ausgeführt wird, da es leicht vorkommen kann, daß infolge eines plötzlichen Druckwechsels im Wasserleitungsrohre der Gummischlauch abgeschleudert wird. Spritzt dann etwas Wasser in das Nitriergefäß, dann kann die Temperatur leicht bis zum Explosionspunkte steigen. Es ist daher auch am sichersten, ein dünnwandiges Becherglas zu benutzen, das man im Momente der Gefahr mit dem Thermometer rasch durchstoßen kann.

Wenn die Temperatur des Säuregemisches auf etwa 12—15° C. gefallen ist, läßt man 50 g des zu untersuchenden Dynamitglyzerins, das man zuvor in einem mit Ausguß versehenen Becherglase abgewogen hat, tropfenweise in die Säure fallen unter fortwährendem Umrühren mit dem Thermometer, dessen Stand nach Zusatz jedes einzelnen Tropfens beobachtet wird. Da diese Operation nicht ungefährlich ist, ist es für den Ungeübten vielleicht am besten, sich die Einzelheiten zeigen zu lassen. Ist dies nicht möglich, dann verfährt man langsam, genau wie beschrieben, d. h. man rühre fortwährend um, damit auch nicht eine lokale Erwärmung eintrete, und setze nie einen weiteren Tropfen Glyzerins zu, ehe nicht die Temperatur unter 25° C. gefallen ist. Die Temperatur von 30° C. darf nie überschritten werden. (Wer Übung hat, wird natürlich viel schneller operieren.)

Ist alles Glyzerin in die Säure eingetragen, so wird noch weiter gerührt, bis die Temperatur auf 15° C. gefallen ist, und alsdann das Gemisch von Nitroglyzerin und Säuren in einen vollkommen trockenen Scheidetrichter übergeführt. Man geht am sichersten so vor, daß man den Scheidetrichter vorher mit konzentrierter Schwefelsäure ausspült.

Wenn das Glyzerin gut war, so scheidet sich das Nitroglyzerin rasch über dem Säuregemisch als eine ölige, etwas trübe Schicht aus. Je schneller die Scheidung in zwei, durch eine scharfe Grenzlinie markierte Schichten stattfindet, um so besser ist das Glyzerin. Wenn Schleier oder Flocken im Nitroglyzerin schweben, oder wenn die Scheidung nicht innerhalb 5 bis 10 Minuten erfolgt, oder gar, wenn die Scheidungslinie undeutlich ist infolge einer wolkigen Zwischenschicht, dann ist das Glyzerin für die Zwecke der Dynamitfabrikation unbrauchbar.

Wenn ein sehr schlechtes Glyzerin vorliegt, dann kann man überhaupt keine Scheidungsgrenze erkennen, und das Nitroglyzerin erscheint wie von einem Zellengewebe durchsetzt, das erst nach vielen Stunden niederfällt. Ein solches Muster ist natürlich zu verwerfen.

Infolge der mit der Ausführung dieser Probe verbundenen Gefahr haben die Handelschemiker allmählich auf Herabsetzung der in Arbeit zu nehmenden Menge gedrängt und manche Analytiker nehmen nur 15 g für die Einwage. Diese Menge sollte jedoch als die niedrigst zulässige angesehen werden, da die durch die Nitrierprobe gelieferten Angaben völlig unzuverlässig werden, wenn man nur 10 g Glyzerin in Arbeit nimmt.

3. Chemisch reines Glyzerin.

Dieses Glyzerin stellt die reinste Handelssorte dar und soll, abgesehen von einem etwaigen Wassergehalt, die chemisch reine Substanz $C_3 H_8 O_3$ repräsentieren. Im Handel unterscheidet man

chemisch reines Glyzerin vom spez. Gew. 1,24
- - - - - - 1,25
- - - - - - 1,26.

Der Prozentgehalt wird am raschesten durch Bestimmung des spez. Gew. ermittelt, wobei man sich der folgenden Tabelle bedient:

Spezifische Gewichte wässeriger Lösungen chemisch reinen Glyzerins.

Glyzerin Proz.	Lenz	Strohmer	Gerlach		Nicol
	Spez. Gew. bei 12–14° C, Wasser bei 12° C = 1	Spez. Gew. bei 17,5° C, Wasser bei 17,5° C = 1	Spez. Gew. bei 15° C, Wasser bei 15° C = 1	Spez. Gew. bei 20° C, Wasser bei 20° C = 1	Spez. Gew. bei 20° C, Wasser bei 20° C = 1
100	1,2691	1,262	1,2653	1,2620	1,26348
99	1,2664	1,259	1,2628	1,2594	1,26091
98	1,2637	1,257	1,2602	1,2568	1,25832
97	1,2610	1,254	1,2577	1,2542	1,25572
96	1,2584	1,252	1,2552	1,2516	1,25312
95	1,2557	1,249	1,2526	1,2490	1,25052
94	1,2531	1,246	1,2501	1,2464	1,24790
93	1,2504	1,244	1,2476	1,2438	1,24526
92	1,2478	1,241	1,2451	1,2412	1,24259
91	1,2451	1,239	1,2425	1,2386	1,23990
90	1,2425	1,236	1,2400	1,2360	1,23720
89	1,2398	1,233	1,2373	1,2333	1,23449
88	1,2372	1,231	1,2346	1,2306	1,23178
87	1,2345	1,228	1,2319	1,2279	1,22907
86	1,2318	1,226	1,2292	1,2252	1,22636
85	1,2292	1,223	1,2265	1,2225	1,22365
84	1,2265	1,220	1,2238	1,2198	1,22094
83	1,2238	1,218	1,2211	1,2171	1,21823
82	1,2212	1,215	1,2184	1,2144	1,21552

Glyzerin Proz.	Lenz	Strohmer	Gerlach		Nicol
	Spez. Gew. bei 12—14° C. Wasser bei 12° C = 1	Spez. Gew. bei 17,5° C, Wasser bei 17,5° C = 1	Spez. Gew. bei 15° C, Wasser bei 15° C = 1	Spez. Gew. bei 20° C, Wasser bei 20° C = 1	Spez. Gew. bei 20° C, Wasser bei 20° C = 1
81	1,2185	1,213	1,2157	1,2117	1,21281
80	1,2159	1,210	1,2130	1,2090	1,21010
79	1,2122	1,207	1,2102	1,2063	1,20739
78	1,2106	1,204	1,2074	1,2036	1,20468
77	1,2079	1,202	1,2046	1,2009	1,20197
76	1,2042	1,199	1,2018	1,1982	1,19925
75	1,2016	1,196	1,1990	1,1955	1,19653
74	1,1999	1,193	1,1962	1,1928	1,19381
73	1,1973	1,190	1,1934	1,1901	1,19109
72	1,1945	1,188	1,1906	1,1874	1,18837
71	1,1918	1,185	1,1878	1,1847	1,18565
70	1,1889	1,182	1,1850	1,1820	1,18293
69	1,1858	1,179	—	—	1,18020
68	1,1826	1,176	—	—	1,17747
67	1,1795	1,173	—	—	1,17474
66	1,1764	1,170	—	—	1,17201
65	1,1733	1,167	1,1711	1,1685	1,16928
64	1,1702	1,163	—	—	1,16654
63	1,1671	1,160	—	—	1,16380
62	1,1640	1,157	—	—	1,16107
61	1,1610	1,154	—	—	1,15834
60	1,1582	1,151	1,1570	1,1550	1,15561
59	1,1556	1,149	—	—	1,15288
58	1,1530	1,146	—	—	1,15015
57	1,1505	1,144	—	—	1,14742
56	1,1480	1,142	—	—	1,14469
55	1,1455	1,140	1,1430	1,1415	1,14196
54	1,1430	1,137	—	—	1,13923
53	1,1403	1,135	—	—	1,13650
52	1,1375	1,133	—	—	1,13377
51	1,1348	1,130	—	—	1,13104
50	1,1320	1,128	1,1290	1,1280	1,12831
45	1,1183	—	1,1155	1,1145	1,11469
40	1,1045	—	1,1020	1,1010	1,10118
35	1,0907	—	1,0885	1,0875	1,08786
30	1,0771	—	1,0750	1,0740	1,07469
25	1,0635	—	1,0620	1,0610	1,06166
20	1,0498	—	1,0490	1,0480	1,04884
15	1,0374	—	—	—	1,03622
10	1,0245	—	1,0245	1,0235	1,02391
5	1,0123	—	—	—	1,01184
0	1,0000	—	1,0000	1,0000	1,00000

Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der konzentriertesten Glyzerine ist darauf zu achten, daß das Glyzerin frei von Luftblasen ist. Um diese zu vermeiden, erwärmt man das Glyzerin am besten in einer verkorkten Flasche in heißem Wasser, bis alle Luftblasen nach oben gestiegen sind. Es wird alsdann in der Flasche bis auf die Normaltemperatur abkühlen gelassen und vorsichtig in ein Pyknometer eingefüllt, indem man es an der Wandung herablaufen läßt.

Auch der Brechungsexponent kann zur Gehaltsbestimmung herangezogen werden. Hierzu genügen schon einige Tropfen. Die folgende Tabelle gibt die von Lenz ermittelten Werte an:

Tabelle über das spezifische Gewicht und den Brechungsindex wäßriger Glyzerinlösungen.

Wasserfreies Glyzerin	Spez. Gew. bei 12—14° C.	Brechungsindex bei 12·5—12·8° C.	Wasserfreies Glyzerin	Spez. Gew. bei 12—14° C.	Brechungsindex bei 12·5—12·8° C.	Wasserfreies Glyzerin	Spez. Gew. bei 12—14° C.	Brechungsindex bei 12·5—12·8° C.	Wasserfreies Glyzerin	Spez. Gew. bei 12—14° C.	Brechungsindex bei 12·5—12·8° C.
100	1·2691	1·4758	74	1·1999	1·4380	49	1·1293	1·3993	24	1·0608	1·3639
99	1·2664	1·4744	73	1·1978	1·4366	48	1·1265	1·3979	23	1·0580	1·3626
98	1·2637	1·4729	72	1·1945	1·4352	47	1·1238	1·3964	22	1·0553	1·3612
97	1·2610	1·4715	71	1·1918	1·4337	46	1·1210	1·3950	21	1·0525	1·3599
96	1·2584	1·4700	70	1·1889	1·4321	45	1·1183	1·3935	20	1·0498	1·3585
95	1·2557	1·4686	69	1·1858	1·4304	44	1·1155	1·3921	19	1·0471	1·3572
94	1·2531	1·4671	68	1·1826	1·4286	43	1·1127	1·3906	18	1·0446	1·3559
93	1·2504	1·4657	67	1·1795	1·4267	42	1·1100	1·3890	17	1·0422	1·3546
92	1·2478	1·4642	66	1·1764	1·4249	41	1·1072	1·3875	16	1·0398	1·3533
91	1·2451	1·4628	65	1·1733	1·4231	40	1·1045	1·3860	15	1·0374	1·3520
90	1·2425	1·4613	64	1·1702	1·4213	39	1·1017	1·3844	14	1·0349	1·3507
89	1·2398	1·4598	63	1·1671	1·4195	38	1·0989	1·3829	13	1·0332	1·3494
88	1·2372	1·4584	62	1·1640	1·4176	37	1·0962	1·3813	12	1·0297	1·3480
87	1·2345	1·4569	61	1·1610	1·4158	36	1·0934	1·3798	11	1·0271	1·3467
86	1·2318	1·4555	60	1·1582	1·4140	35	1·0907	1·3785	10	1·0245	1·3454
85	1·2292	1·4540	59	1·1556	1·4126	34	1·0880	1·3772	9	1·0221	1·3442
84	1·2265	1·4525	58	1·1530	1·4114	33	1·0852	1·3758	8	1·0196	1·3430
83	1·2238	1·4511	57	1·1505	1·4102	32	1·0825	1·3745	7	1·0172	1·3417
82	1·2212	1·4496	56	1·1480	1·4091	31	1·0798	1·3732	6	1·0147	1·3405
81	1·2185	1·4482	55	1·1455	1·4079	30	1·0771	1·3719	5	1·0123	1·3392
80	1·2159	1·4467	54	1·1430	1·4065	29	1·0744	1·3706	4	1·0098	1·3380
79	1·2122	1·4453	53	1·1403	1·4051	28	1·0716	1·3692	3	1·0074	1·3367
78	1·2106	1·4438	52	1·1375	1·4036	27	1·0689	1·3679	2	1·0049	1·3355
77	1·2079	1·4424	51	1·1348	1·4022	26	1·0663	1·3666	1	1·0025	1·3342
76	1·2042	1·4409	50	1·1320	1·4007	25	1·0635	1·3652	0	1·0000	1·3330
75	1·2016	1·4395									

Da genaue Bestimmungen die Innehaltung der angegebenen Normaltemperatur voraussetzen, so schlägt Lenz vor, direkt hintereinander die Refraktion der betreffenden Glyzerinlösung und diejenige von reinem Wasser derselben Temperatur zu beobachten. Man macht sich so von dem Einfluß der Temperatur und zugleich auch von kleinen Schwankungen in der Justierung des Index unabhängig. Die Differenzen finden sich mit den ihnen entsprechenden Prozentgehalten der Glyzerinlösungen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle über die Differenzen zwischen den Brechungsindices wäßriger Glyzerinlösungen und reinen Wassers. Nach Lenz.

D_n Glyzerin D_n Wasser	Gew.-Proz. Glyzerin	D_n Glyzerin D_n Wasser	Gew.-Proz. Glyzerin	D_n Glyzerin D_n Wasser	Gew.-Proz. Glyzerin	D_n Glyzerin D_n Wasser	Gew.-Proz. Glyzerin
0·1424	100	0·1046	74	0·0645	48	0·0288	22
0·1410	99	0·1032	73	0·0630	47	0·0275	21
0·1395	98	0·1018	72	0·0616	46	0·0261	20
0·1381	97	0·1003	71	0·0601	45	0·0238	19
0·1366	96	0·0987	70	0·0587	44	0·0225	18
0·1352	95	0·0970	69	0·0572	43	0·0212	17
0·1337	94	0·0952	68	0·0556	42	0·0199	16
0·1323	93	0·0933	67	0·0541	41	0·0186	15
0·1308	92	0·0915	66	0·0526	40	0·0173	14
0·1294	91	0·0897	65	0·0510	39	0·0160	13
0·1279	90	0·0889	64	0·0495	38	0·0146	12
0·1264	89	0·0861	63	0·0479	37	0·0133	11
0·1250	88	0·0842	62	0·0464	36	0·0120	10
0·1235	87	0·0824	61	0·0451	35	0·0108	9
0·1221	86	0·0806	60	0·0438	34	0·0096	8
0·1206	85	0·0792	59	0·0424	33	0·0083	7
0·1191	84	0·0780	58	0·0411	32	0·0071	6
0·1177	83	0·0768	57	0·0398	31	0·0058	5
0·1162	82	0·0757	56	0·0385	30	0·0046	4
0·1148	81	0·0745	55	0·0372	29	0·0033	3
0·1133	80	0·0731	54	0·0358	28	0·0021	2
0·1119	79	0·0717	53	0·0345	27	0·0008	1
0·1104	78	0·0702	52	0·0332	26	0·0000	0
0·1090	77	0·0688	51	0·0318	25		
0·1075	76	0·0663	50	0·0315	24		
0·1061	75	0·0659	49	0·0302	23		

Wenn verdünnte Lösungen chemisch reinen Glyzerins vorliegen, dann ist es am sichersten, die Oxydationsmethoden mittels Bichromats

oder Permanganats anzuwenden. Letztere wird in der von Benedikt und Zsigmondy (Chem.-Ztg. 1885, 975) angegebenen Modifikation der Wanklyn und Foxschen Methode ausgeführt. Diese beruht auf der vollständigen Oxydation des Glyzerins in kalter, stark alkalischer Lösung zu Oxalsäure nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 6\,O = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3\,H_2O.$$

0,2 bis 0,3 g hoch-konzentriertes Glyzerin oder eine dieser Menge entsprechende Quantität verdünnten Glyzerins (annähernd aus dem spez. Gew. berechnet) werden in einen geräumigen Kolben gebracht, auf etwa 250 ccm mit Wasser verdünnt und mit 10 g festen Kalihydrats versetzt, worauf man bei gewöhnlicher Temperatur eine 5-proz. Lösung von Kaliumpermanganat so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist. Statt dessen kann man auch feingepulvertes Permanganat eintragen. Sodann erhitzt man zum Kochen, wobei sich Manganperoxydhydrat ausscheidet und die Flüssigkeit rot wird. Man setzt tropfenweise eine Lösung von schwefliger Säure oder Natriumsulfit zu, bis die Flüssigkeit sich gerade entfärbt. Man filtriert durch ein glattes Filter von solcher Größe, daß es mindestens die Hälfte der ganzen Flüssigkeit auf einmal aufnimmt, und wäscht sorgfältig mit heißem Wasser aus. Die letzten Waschwässer sind häufig durch etwas Manganperoxydhydrat getrübt; diese Trübung verschwindet aber bei dem nun folgenden Ansäuern mit Essigsäure, indem die nun in Freiheit gesetzte schweflige Säure zur Wirkung gelangt. Man erhitzt zum Sieden und fällt mit 10 ccm einer 10-proz. Lösung von Calciumchlorid. Der Niederschlag von oxalsaurem Kalk wird auf die übliche Weise weiter behandelt und die Oxalsäure nach obiger Gleichung auf Glyzerin umgerechnet.

Der Gehalt an Asche plus Polyglyzerinen darf höchstens 0,03 Proz. betragen; der Aschengehalt selbst soll 0,01 Proz. nicht übersteigen.

Akrolein (wie auch andere reduzierende Substanzen) wird am besten dadurch nachgewiesen, daß man einige Tropfen Silbernitratlösung zur verdünnten Lösung des Glyzerins zufügt und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Noch empfindlicher wird die Probe bei Anwendung einer ammoniakalischen Silberlösung.

Flüchtige Fettsäuren werden beim Erhitzen des Glyzerins mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure durch den bei deren Gegenwart auftretenden Ananasgeruch der Äthylester der Fettsäuren erkannt.

Zucker wird polarimetrisch nachgewiesen.

Arsen soll vollständig fehlen. Eine rasche und äußerst empfindliche Probe für den Nachweis von Arsen ist die Gutzeitsche. Man bringt 2 ccm des Glyzerins in ein hohes Reagensglas und setzt arsen-

freies Zink und einige Kubikzentimeter reinster verdünnter Schwefelsäure zu. Man bedeckt das Reagenzglas mit einer dicht schließenden Kappe von Filtrierpapier, zwei bis drei Lagen dick, deren innerste Lage zuvor mit Hilfe eines Glasstabes mit einer 50-proz. Lösung von Silbernitrat angefeuchtet worden ist. Falls Arsen vorhanden ist, entwickelt sich Arsenwasserstoff. Nach 10 Minuten langem Stehen nimmt man die Papierkappe ab. Auf der innersten Papierlage darf kein tiefgelber Fleck bemerkbar sein. Nur eine ganz schwache gelbe Färbung mag erlaubt sein. Diese Probe ist so außerordentlich empfindlich, daß es durchaus unerläßlich ist, einen blinden Versuch unter Verwendung derselben Reagenzien zu machen. Die Silbernitratprobe ist fast zu empfindlich (obwohl Handelsglyzerine angetroffen werden, die nach 10 Minuten keine Färbung geben) und ist deshalb durch weniger empfindliche Proben ersetzt worden. Ein Glyzerin mag als praktisch frei von Arsen angesehen werden, wenn man in der Gutzeitschen Probe die Silbernitratlösung durch eine konzentrierte Lösung von Quecksilberchlorid ersetzt und nach 10 Minuten keine gelbe Färbung erhält. Falls man Quecksilberchlorid benutzt, kann man auch Salzsäure statt Schwefelsäure anwenden. Beim Prüfen mit Silbernitrat vermeide man Salzsäure, da leicht Salzsäuregas abgegeben wird, wenn etwa die Flüssigkeit zu heiß wird. Natürlich kann auch die Marshsche Probe benutzt werden (vgl. „Detection and Determination of Arsenic". Abdruck aus Journ. Soc. Chem. Ind., Eyre and Spottiswoode, London 1901; ferner Bd. I S. 377).

Die Untersuchung der Harze, Balsame und Gummiharze.

Von

Dr. Karl Dieterich-Helfenberg,

Direktor der chemischen Fabrik Helfenberg Akt.-Ges. vorm. E. Dieterich.

Unter Balsamen, Harzen und Gummiharzen verstehen wir verschieden zusammengesetzte Gemische, welche als Sekrete meist nicht einheimischer Pflanzen teils technische, teils medizinische Verwendung finden; sie werden gewöhnlich auf so irrationelle, ja sogar oft rohe Art und Weise gewonnen, daß das, was wir als Balsame, Harze oder Gummiharze in unsere Hände bekommen, völlig umgestaltete, jedenfalls gänzlich andere Produkte sind, als wie sie im Stammbaum selbst vorhanden sind. Da, wie schon gesagt, die meisten der Harzlieferanten nicht einheimisch sind, so ist es nur bei wenigen Harzkörpern bisher gelungen, authentische Proben vom Stammbaum selbst zu erlangen. Es liegt ja klar auf der Hand, daß bei dem weiten Weg, den die Harzkörper zu machen haben, bei den vielen Händen, durch welche sie gehen, bei ihrer gänzlich veränderten, inkonstanten Zusammensetzung gerade die Untersuchung authentisch reiner, vom Stammbaum direkt entnommener Proben von hohem Wert, ja für die Beurteilung und für die Wertbestimmung von grundlegender Bedeutung sein muß. Die aus authentisch echten Harzkörpern erhaltenen Analysenresultate haben — so beim Perubalsam — zu einem gewissen Abschluß geführt, haben aber auch andererseits gezeigt, daß die Handelsprodukte nur in den wenigsten Fällen den echten Harzkörpern entsprechen, und daß man nicht erwarten oder fordern soll, daß die Handelsprodukte den Normalprodukten entsprechen müßten. Derartige Forderungen wären mit einer Boykottierung fast aller Handelssorten gleichbedeutend. Wenn wir somit den Handelsprodukten a priori gewisse Schwankungen zubilligen müssen, wenn wir nicht wie bei Fetten und Ölen gut übereinstimmende Zahlen erwarten dürfen, so müssen wir doch — leider — konstatieren, daß die

bisher erhaltenen Analysenresultate der Harzkörper nicht allein schwanken, sondern im allgemeinen sogar oft direkt widersprechende sind. Es ist aus diesen Gründen also nicht möglich, wenigstens jetzt noch nicht, oder doch noch nicht in allen Fällen, an dieser Stelle durchaus sichere Methoden und durchaus zuverlässige und gerechte Grenzwerte und Anforderungen aufzustellen; die Zukunft und weitere gründliche Prüfungen ganz reiner Produkte werden uns aber gewiß zu dem Ziele führen, welches die Analyse der Fette und Öle schon zum Teil erreicht hat. So wenig im chemischen Sinn die Fette und Öle als wohlcharakterisierte Körper und die Harze als veränderliche Gemische meist amorpher, noch teils unbekannter Körper gemein haben, so sehr ist man bestrebt gewesen, die Untersuchungsmethoden der ersteren auf letztere zu übertragen. Im allgemeinen darf man nach K. Dieterich wohl folgende Punkte für die schlechte Übereinstimmung der Werte — von den qualitativen Proben gar nicht zu reden — verantwortlich machen:

1. Das Fehlen einheitlicher, rationeller Methoden unter Festlegung allgemein gültiger Ausführungsvorschriften.
2. Die geringe Individualisierung der Methoden ohne Berücksichtigung der neueren Harzchemie.
3. Die Verwendung von Extrakten an Stelle der unveränderten Naturdroge.
4. Das Fehlen von Untersuchungen über authentisch reine, direkt vom Stammbaum entnommene Harzprodukte als Grundlage für die Wertbestimmung. (Bisher sind nur wenige derartiger authentisch echter Harzkörper — Perubalsam, Styrax und einige andere — untersucht worden.)

Man darf zur Verbesserung der Harzanalyse, wie K. Dieterich wiederholt ausgeführt hat, folgende Punkte als Leitsätze aufstellen:

1. Die Verwendung der Naturdroge zur Analyse.
2. Die Feststellung einheitlicher Vorschriften zur Ausführung rationeller Methoden.
3. Die Individualisierung dieser Methoden auf Grund der neusten Harzchemie.
4. Bevorzugung quantitativer Methoden vor qualitativen, besonders Farbenreaktionen.
5. Festlegung von Grenznormalwerten auf Grund von Untersuchungen authentisch reiner, vom Stammbaum direkt entnommener Proben.

Eine kritische Sichtung der bisher vorhandenen Resultate, eine Lösung der teilweise vorhandenen Widersprüche, genau präzisierte Methoden und Grenzwerte und Anforderungen können natürlich in einer

kurzen Abhandlung, wie durch die vorliegende, schon in Rücksicht auf den beschränkten Platz nicht gegeben werden; die richtige Anwendung der Methoden, die Beurteilung und Nutzanwendung der bisher erhaltenen Werte und Erfahrungen muß selbstredend einem speziellen ausführlichen Handbuch der Analyse der Harze[1]) vorbehalten bleiben. Das, was an dieser Stelle wiedergegeben werden soll, macht nur darauf Anspruch, ein Überblick und Grundriß der Analyse der Harze zu sein, um auch den in der Analyse der Harze Unerfahrenen die Punkte an die Hand zu geben, welche erst unter Benutzung eines ausführlichen Leitfadens über die Harzanalyse zur einigermaßen einwandfreien Beurteilung dieser Rohprodukte führen können; auch konnten, schon in Rücksicht auf den Platz, nur die gebräuchlichsten und wichtigsten Balsame, Harze und Gummiharze aufgenommen werden.

In Bezug auf die Einteilung der Harzprodukte sind die Abteilungen „Balsame, Harze und Gummiharze" beibehalten worden, trotzdem schon mehrfach der Versuch anderer Einteilungen (nach chemischen Gesichtspunkten) versucht worden ist. Die obige Scheidung erscheint vorläufig — besonders für die Technik und Handel — noch die praktischste.

Die Untersuchung der Harze findet sowohl auf qualitativem, wie auf quantitativem Wege statt. Während vor Jahren fast nur qualitative Proben, Farbenreaktionen etc. zur Identifizierung — hierin hat sich Hirschsohn ein großes Verdienst erworben — und Beurteilung herangezogen wurden, verfügen wir heute schon über eine stattliche Anzahl von quantitativen Prüfungen, die bekanntlich zum großen Teil schon in das neue deutsche Arzneibuch und andere Pharmakopöen übergegangen sind. Von diesen quantitativen Prüfungen verdienen besonders die von Fetten und Ölen auf die Harze übertragenen Bestimmungen der Säure-, Ester- und Verseifungszahl Erwähnung; das Verdienst, diese Prüfungen auf die Harze übertragen zu haben, gebührt A. Kremel, mit diesem fast gleichzeitig von Schmidt und Erban, Williams, Mills, E. Dieterich, Gehe & Co. und später Beckurts und Brüche, K. Dieterich u. a. m. Während man diesen von den Fetten übertragenen Bestimmungen wirklichen Wert zumessen muß, sind die Jod-Bromzahlen der Harze von nur relativem Wert. In neuester Zeit sind die Methyl-, Carbonyl-, Acetylzahlen (Methylzahlen nach Gregor-Bamberger, Carbonylzahlen nach Kitt, Acetylzahlen nach K. Dieterich) und die Untersuchung der Harzalkohole und Harzsäuren (nach K. Dieterich) noch als Fortschritt resp. Bereicherung der vorhandenen quantitativen Methoden hervorzuheben.

---

[1]) Dr. K. Dieterich, „Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie", Julius Springer, Berlin 1900.

Daß auf die Entwicklung der Harzanalyse auch die Fortschritte der Harzchemie — speziell die wertvollen Arbeiten von A. Tschirch[1]) und seinen Schülern — einen großen Einfluß gehabt haben und stets haben werden, ist nicht zu verkennen. Die Fortschritte der Harzanalyse haben auch neuerdings nach der Richtung hin Würdigung und Förderung erfahren, daß das neue deutsche Arzneibuch, IV. Ausgabe, die Balsame und Harze zum großen Teil „quantitativ" prüfen läßt, d. h. jene modernen Methoden anwendet, die die Identität und Wertbestimmung nicht allein wie früher und jetzt noch die meisten anderen Arzneibücher auf qualitativem Weg, sondern quantitativ durch Bestimmung der Säure-, Verseifungs- und anderer Zahlen durchführen lassen.

Nach dem heutigen Stand der Harzanalyse werden im allgemeinen folgende quantitative Bestimmungen durchgeführt:

Bestimmung der:

a) Säurezahl nach verschiedenen Methoden,
b) Esterzahl durch Berechnung,
c) Verseifungszahl, resp. Harzzahl nach verschiedenen Methoden,
d) des Wassergehaltes,
e) der Asche,
f) des alkohollöslichen Anteils,
g) des alkoholunlöslichen Anteils,
h) der von anderen Lösungsmitteln aufgenommenen Anteile,
i) des spez. Gewichtes.

Hierzu kommen noch die:

k) speziellen Bestimmungen, wie die des Cinnameïns und Harzesters im Perubalsam,
l) die Identitätsreaktionen, z. Teil mit a) b) c) und o) zusammenfallend,
m) Acetyl-, Carbonyl- und Methylzahlen,
n) Untersuchung der Harzsäuren und Harzalkohole,
o) qualitativen Reaktionen.

I. Methoden.

Es sei vorausgeschickt, daß für die verschiedenen Methoden und Arten der Säurezahl-, Esterzahl- und Verseifungszahlbestimmungen von K. Dieterich gewisse, schon in der Fettanalyse teilweise allgemein

[1]) Prof. Dr. A. Tschirch, „Harze und Harzbehälter". Verlag von Gebr. Borntträger. Berlin 1900.

gültige Abkürzungen vorgeschlagen worden sind (vergl. dessen „Analyse der Harze", Julius Springer, Berlin 1900, S. 37 u. 53), welche sofort die angewendete Methode erkennen lassen.

Folgende Abkürzungen werden bei den Methoden und Grenzwerten systematisch durchgeführt:

Abkürzung:	Bedeutung:
S.-Z. d.	= Säurezahl direkt bestimmt.
S.-Z. ind.	= Säurezahl durch Rücktitration bestimmt.
S.-Z. f.	= Säurezahl der flüchtigen Anteile.
E.-Z.	= Esterzahl.
V.-Z. h.	= Verseifungszahl auf heißem Weg erhalten.
V.-Z. k.	= Verseifungszahl auf kaltem Weg erhalten.
H.-Z.	= Harzzahl.
G.-V.-Z.	= Gesamtverseifungszahl.
G.-Z.	= Gummizahl.
A.-Z.	= Acetylzahl (resp. A.-S.-Z., A.-E.-Z., A.-V.-Z.).
C.-Z.	= Carbonylzahl.
M.-Z.	= Methylzahl.

Diese Abkürzungen, wie sie zuerst in der K. Dieterichschen Analyse der Harze durchgeführt sind, haben in der Literatur bereits, wie die letztjährigen Arbeiten über die Harze von Tschirch und seinen Schülern zeigen (Archiv d. Pharmacie), Eingang gefunden; sie sollen auch hier, weil sie sofort die Methode erkennen lassen, dem Allgemeingebrauch nochmals anempfohlen werden.

Endlich erübrigt es noch, zum Verständnis vorauszuschicken die:

Definition der

1. Säurezahl (direkt und indirekt): Die Anzahl Milligramme KOH, welche die freie Säure von 1 g Harz bei der direkten oder der Rücktitration zu binden vermag (vgl. S. 172).

2. Säurezahl der flüchtigen Anteile: Die Anzahl Milligramme KOH, welche 500 g Destillat von 0,5 g Gummiharz (Ammoniacum, Galbanum), mit Wasserdämpfen abdestilliert, zu binden vermögen (vgl. S. 167).

3. Verseifungszahl (heiß und kalt): Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g Harz bei der Verseifung auf kaltem oder heißem Wege zu binden vermag (vgl. S. 163).

4. Harzzahl: Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g gewisser Harze und Gummiharze bei der kalten fraktionierten Verseifung mit nur alkoholischer Lauge zu binden vermag.

5. Gesamt-Verseifungszahl (fraktionierte Verseifung): Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g gewisser Harze und Gummiharze

bei der kalten fraktionierten Verseifung mit alkoholischer und wässeriger Lauge nacheinander behandelt in summa zu binden vermag.

6. Gummizahl: Die Differenz von Gesamtverseifungs- und Harzzahl.

7. Esterzahl: Die Differenz von Verseifungs- und Säurezahl.

8. Acetylzahl: Die Differenz von Acetylverseifungs- und Acetylsäurezahl (vgl. S. 170).

9. Carbonylzahl: Die Prozente Carbonylsauerstoff der angewandten Substanz.

10. Methylzahl: Die Menge Methyl, welche 1 g Harz ergibt.

Im speziellen lassen sich je nach Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials — vergl. die Beispiele — für die einzelnen Bestimmungen der Kennzahlen folgende Ausführungsvorschriften aufstellen, wobei zu bemerken ist, daß für die größte Zahl der Harzkörper mehrere Methoden bisher angewendet worden sind.

a) Säurezahl.

1. Durch direkte Titration (S.-Z. d.)[1]) nach E. Kremel:

α) der vollständigen Lösung des löslichen Harzkörpers in Alkohol, Chloroform etc.

Ausführung: 1 g des betreffenden Balsams, Harzes etc. wird in dem geeigneten Lösungsmittel resp. in einer Mischung derselben gelöst und unter Zusatz von Phenolphtalein und alkoholischer $^1/_2$ N.- oder $^1/_{10}$ N.-Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert.

Beisp.: Fast alle Harzkörper, für welche besondere Methoden nicht ausgearbeitet wurden.

β) nach Herstellung eines alkoholischen Extraktes bei nur teilweise löslichen Harzkörpern und Titration der alkoholischen Extraktlösung.

Ausführung: Man verfährt genau so wie bei *α*), nur nimmt man eine alkoholische Lösung des Extraktes und berechnet nach der Titration auf 1 g Rohprodukt.

Beisp.: Gummiharze, Benzoë, Styrax etc.

γ) nach Herstellung eines wässerig-alkoholischen Auszuges bei nur teilweise löslichen Harzkörpern und direkter Titration des Auszuges.

Ausführung: Man erschöpft durch Kochen 1 g des fein zerriebenen Materials mit 30 ccm Wasser durch Erhitzen am Rückflußkühler und durch darauffolgenden Zusatz von 50 ccm starken Alkohols (96-proz.) und nochmaliges Kochen am Rückflußkühler — 15 Minuten

[1]) Vergl. die Abkürzungen auf der vorigen Seite.

für jede Extraktion —, läßt erkalten und titriert, ohne zu filtrieren, mit alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge und Phenolphtalein bis zur Rotfärbung.

Beisp.: Myrrha, Bdellium, Opoponax, Sagapen etc.

2. ***Durch Rücktitration*** (S.-Z. ind.) nach K. Dieterich:

α) bei völlig oder fast völlig löslichen — esterfreien — Harzen, wobei die Lauge gleichzeitig die Säure bindet und das Harz löst.

Ausführung: 1 g des betreffenden esterfreien, fein zerriebenen Harzes wird mit 25 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge und 50 ccm Benzin (bei Copal Benzol) übergossen, in einer Glasstöpselflasche 24 Stunden — jedenfalls bis zur vollständigen Lösung oder bis eine weitere Lösung nicht mehr stattfindet — stehen gelassen und mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Phenolphtalein zurücktitriert.

Beisp.: Kolophon, Dammar, Sandarak, Mastix, Guajak, Copal etc.

β) bei nur teilweise löslichen — esterhaltigen, aber schwer verseifbaren — Harzkörpern, wobei die Lauge die Säure bindet und die sauren Anteile herauslöst.

Ausführung: 1 g des betreffenden esterhaltigen, schwer verseifbaren Harzes — vorher fein zerrieben — wird mit 10 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.- und 10 ccm wässeriger $^1/_2$ N.-Kalilauge übergossen, in einer Glasstöpselflasche 24 Stunden stehen gelassen und dann unter Zusatz von 500 ccm Wasser zurücktitriert.

Beisp.: Asa foetida, Olibanum.

γ) bei nur teilweise löslichen — esterhaltigen — Harzkörpern unter Verwendung eines wässerig-alkoholischen Auszugs.

Ausführung: 1 g des betreffenden, fein zerriebenen Harzkörpers kocht man am Rückflußkühler 15 Minuten mit 50 ccm Wasser, fügt dann 100 ccm starken Alkohol hinzu, kocht nochmals 15 Minuten und läßt erkalten. Man ergänzt die Flüssigkeit inkl. angew. Substanz auf 150 g, versetzt 75 g des Filtrats (= 0,5 g Substanz) mit 10 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge, läßt genau 5 Minuten in einem Kölbchen stehen und titriert dann mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Phenolphtalein zurück.

Beisp.: Ammoniacum, Galbanun, Gutti.

δ) bei fast ganz löslichen, esterhaltigen, aber leicht verseifbaren Harzen unter Verwendung des Naturproduktes, keiner Lösung, Auszugs u. s. w.

Ausführung: Man nimmt nur 10 ccm $^1/_2$ N.-alkoholische Lauge, läßt aber genau 5 Minuten stehen und verwendet das fein zerriebene Naturprodukt, kein Extrakt oder Auszug etc.

Beisp.: Benzoe.

3. ***Durch Bestimmung der flüchtigen Säuren.*** (Bei Gummiharzen mit viel ätherischem Öl.) (S.-Z. f.)

Ausführung: 0,5 g des Harzproduktes übergießt man in einem

Kolben mit etwas Wasser und leitet nun heiße Dämpfe durch. Der erstere Kolben wird in einem Sandbad zur Verhütung zu starker Wasserdampf-Kondensation erhitzt. Die Vorlage beschickt man mit 40 ccm wässeriger $^1/_2$ N.-Kalilauge und taucht das aus dem Kühler kommende Rohr in dieselbe ein. Man zieht genau 500 ccm über, spült das Destillationsrohr von oben her und unten gut mit destilliertem Wasser ab und titriert unter Zusatz von Phenolphtalein zurück. In diesem Falle gibt die Säurezahl die Anzahl Milligramme KOH an, welche 500 ccm Destillat, von 0,5 g Harzkörper abdestilliert, zu binden vermögen.

Beisp.: Ammoniacum, Galbanum.

b) Esterzahl. (E.-Z.)

Stets indirekt zu bestimmen durch Berechnung und zwar durch Subtraktion der Verseifungszahl von der Säurezahl, mit Ausnahme der Fälle, wo die Säurezahl nach a) 3 bestimmt wird und wo Harz- und Gesamtverseifungszahl vorhanden ist; in diesen Fällen läßt sich die Esterzahl nicht berechnen.

c) Verseifungszahl.

1. Auf heißem Wege (V.-Z. h.):

α) der Lösung vollständig löslicher Harzkörper.

Ausführung: 1 g des betreffenden Harzkörpers wird gelöst und mit 25—30 ccm $^1/_2$ N. alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler $^1/_2$ Stunde im Dampfbad im Sieden erhalten und nach Verdünnung durch Alkohol mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Phenolphtalein zurücktitriert.

Beisp.: Fast alle Balsame und Harze, für welche spezielle Methoden noch nicht ausgearbeitet sind.

β) der alkoholischen Lösung eines vorher mit Alkohol dargestellten Extraktes von nur teilweise oder schwer löslichen Harzkörpern.

Ausführung: Man verfährt genau so wie bei *α*), nur nimmt man eine alkoholische Lösung des Extraktes und berechnet auf 1 g Rohprodukt, nicht Extrakt.

Beisp.: Gummiharze, Benzoe, Styrax.

γ) wie *α*), nur verwendet man die Rohdroge nach vorherigem Wasserzusatz zur Lösung der gummösen Teile.

Beisp.: Myrrha.

2. Auf kaltem Wege (V.-Z. k.); nach K. Dieterich;

α) mit nur alkoholischer Lauge und Benzin „V.-Z. auf kaltem Wege", bei völlig löslichen Harzen.

Ausführung: 1 g des betreffenden Harzkörpers versetzt man in einer Glasstöpselflasche von 500 ccm Inhalt mit 50 ccm Benzin (spez.

Gew. 0,700 bei 15° C.) und 50 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge, läßt 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titriert dann mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure zurück; eventuell (bei Perubalsam) sind ca. 300 ccm Wasser vorher hinzuzufügen, um die am Boden ausgeschiedenen Salze zu lösen.

Beisp.: Perubalsam, Kopaivabalsam, Benzoë, Styrax u. s. w.

β) mit alkoholischer und wässeriger Lauge unter jedesmaligem Zusatz von Benzin nacheinander: „Fraktionierte Verseifung" inkl. „Harzzahl" und „Gummizahl" bei unvollständig löslichen Harzkörpern.

Ausführung: Zweimal je 1 g des betreffenden Harzkörpers zerreibt man und übergießt mit je 50 ccm Petroleumbenzin (0,700 spez. Gew. bei 15° C.), dann fügt man je 25 ccm alkoholische $^1/_2$ N.-Kalilauge zu und läßt in Zimmertemperatur unter häufigem Umschwenken in zwei Glasstöpselflaschen von 1 Liter Inhalt 24 Stunden verschlossen stehen. Die eine Probe titriert man nun unter Zusatz von 500 ccm Wasser und unter Umschwenken nach Verlauf dieser Zeit mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Phenolphtalein zurück. Diese Zahl ist die „Harzzahl". (H.-Z.) Die zweite Probe behandelt man weiter, und zwar setzt man noch 25 ccm wässerige $^1/_2$ N.-Kalilauge und 75 ccm Wasser zu und läßt unter häufigem Umschütteln noch 24 Stunden stehen. Man verdünnt dann mit 500 ccm Wasser und titriert mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Phenolphtalein unter Umschwenken zurück. Diese Zahl ist die „Gesamtverseifungszahl" (G.-V.-Z.). Die Differenz von G.-V.-Z. und H.-Z. ist die „Gummizahl". (G.-Z.)

Beisp.: Ammoniacum, Galbanum, Gutti.

d) Wassergehalt.

(Verlust bei 100° C.)

Ausführung: 2—3 g des betreffenden Harzkörpers werden bei 100° C. im Trockenschrank so lange erhitzt, bis konstantes Gewicht eingetreten ist. Bei Harzen mit ätherischem Öl ist der Verlust nicht allein auf das Wasser, sondern auch auf die flüchtigen Substanzen zurückzuführen und dann richtiger als „Verlust bei 100° C." zu bezeichnen.

Beisp.: Bei allen Harzkörpern mit Ausnahme der eigentlichen Balsame.

e) Aschegehalt.

Ausführung: Die bei der Bestimmung des Wassergehaltes erhaltenen Rückstände werden vorsichtig verascht.

Beisp.: Bei fast allen Harzkörpern.

f) Alkohollöslicher Anteil[1]).

1. Im Extraktionsapparat.

Ausführung: 10 g des betreffenden Harzes oder Gummiharzes werden entweder mit Sand gleichmäßig gemischt und in einer Patrone im Soxhlet mit 90- resp. 96-proz. Alkohol extrahiert, oder aber man löst am Rückflußkühler mit heißem Alkohol, bringt alles auf ein tariertes Filter und wäscht mit heißem Alkohol nach. Die Filtrate werden verdampft und der Rückstand bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Beim Verdampfen der alkoholischen Filtrate ist es, um das Überkriechen zu vermeiden, nötig, die Schale in eine zweite Schale mit Wasser zu setzen und letztere als Wasserbad zu benutzen. Der Alkohol steigt auf diese Weise nie höher als bis zum Niveau des äußeren Wassers. Bei allen Harzkörpern mit ätherischem Öl — z. B. Gummiharzen — empfiehlt es sich, nicht den alkohollöslichen, sondern -unlöslichen Anteil zu bestimmen und aus diesem den ersteren zu berechnen. Auf diese Weise kommen auch die sonst verloren gehenden flüchtigen Bestandteile mit zur Bestimmung.

2. Durch Osmoseverfahren nach K. Dieterich.

Ausführung: Die betreffenden Harze werden in kleinen Mengen, wie bisher, in zerriebenem Zustande (1—2 g) abgewogen und in eine gewogene, aus gewöhnlichem Filtrierpapier hergestellte Patrone oder in ein gefaltetes kleines Filter hineingebracht und, um das Zusammenbacken auf alle Fälle zu vermeiden, event. etwas feines Glaspulver oder gereinigter Sand hinzugefügt und das Ganze in ein Gazesäckchen eingebunden. Das so beschickte, zum Ausziehen fertige Harz wird mit dem Inhalt der Patrone oder des Filters und der Gaze in den Trocken-Apparat gebracht und nach einigen Stunden nochmals genau gewogen. Diese fertigen Säckchen hängt man nun in gewöhnliche Weithalsflaschen oder Bechergläser ein und zwar so, daß das Säckchen zur Hälfte in die Extraktionsflüssigkeit eintaucht, das auszuziehende Harz also vollkommen überdeckt ist, unter der Vorsichtsmaßregel, daß die Flüssigkeit nicht von oben in das Filter und Säckchen einfließen kann. Wenn man sich eine Reihe derartiger Fläschchen aufstellt und die Säckchen an einer darüber gelegten Stange oder einem Glasstab aufhängt, so können auf diese Weise 20 oder mehr Extraktionen auf einmal ausgeführt werden und zwar ohne Anwendung von Wärme, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und unter Benutzung nicht nur der Tages-, sondern auch der Nachtstunden. Die Hauptsache ist nun die, daß bei diesem Ver-

[1]) In Rücksicht auf die meist vorhandenen flüchtigen Anteile ist es richtiger, den löslichen Anteil zu berechnen, und nur den unlöslichen zu bestimmen. Dies geht am besten vermittelst des Osmoseverfahrens. Vergl. Helfenberger Annalen 1902 S. 33 ff.

fahren eigentlich nicht der lösliche, sondern der unlösliche Bestandteil bestimmt wird; der lösliche Anteil wird dann indirekt berechnet. Wenn man die fertigen Säckchen nun eingehängt hat, so sieht man darauf, daß der Rand des Glases möglichst mit einem Pappdeckel bedeckt ist, durch welchen der Bindfaden als Träger des Säckchens hindurch geht, um einem Verdunsten möglichst vorzubeugen. Nach zwei- bis dreimaligem Erneuern des Lösungsmittels in 1—2 Tagen wird mit der Spritzflasche das Säckchen auf das genaueste abgespült und auch von oben her nochmals der Inhalt nachgewaschen. Die vom Säckchen ablaufenden Tropfen dürfen, auf dem Uhrglas verdunstet, keinen Rückstand mehr hinterlassen. Das Säckchen wird dann erst in den Exsikkator gebracht und möglichst unter Abschluß der Luft und zu großer Wärme bei 50—60° C. getrocknet. Es tritt sonst bei einzelnen Harzen event. der Fall ein, daß durch die Oxydation das Gewicht wieder steigt. Man nimmt dann den niedrigsten Stand des Gewichtes als den maßgebenden an und berechnet aus diesem den unlöslichen Rückstand.

Beisp.: Bei fast allen in Alkohol teilweise löslichen Harzen.

g) Alkoholunlöslicher Anteil[1]).

Ausführung: Die auf dem Filter resp. in der Patrone beim Ausziehen mit Alkohol bei f) verbleibenden Rückstände werden ebenfalls bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Eventuell ist — s. o. — der alkohollösliche Anteil hieraus zu berechnen.

Beisp.: Bei fast allen in Alkohol teilweise löslichen Harzen.

Vergl. hierzu: Osmoseverfahren K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1902.

h) Die von anderen Lösungsmitteln aufgenommenen Anteile.

Ausführung: Man verfährt genau so wie oben sub f) und g), nur nimmt man Äther, Benzin, Petroläther, Chloroform resp. dasjenige Lösungsmittel, welches die in demselben löslichen Anteile aufnehmen soll. Auch kann der unlösliche Rückstand wie sub g) bestimmt werden. Von Körpern mit flüchtigen Substanzen gilt auch hier das sub f) und g) am Schluß Gesagte. In Bezug auf Bestimmung der löslichen und unlöslichen Anteile durch das Osmoseverfahren vergl. K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1902 S. 33 ff. und oben sub f).

Beisp.: Bei fast allen in obigen Lösungsmitteln nur teilweise löslichen Harzen.

---

[1]) In Rücksicht auf die meist vorhandenen flüchtigen Anteile ist es richtiger, den löslichen Anteil zu berechnen und nur den unlöslichen zu bestimmen. Dies geht am besten vermittelst des Osmoseverfahrens. Vergl. Helfenberger Annalen 1902 S. 33 ff.

i) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

1. Bei Flüssigkeiten.

Ausführung: Das spez. Gew. des betr. Balsams wird nach der altbekannten Methode mit der Mohr-Westphalschen Wage direkt bestimmt.

Beisp.: Balsame wie Mekka-, Kopaiva-, Perubalsam.

2. Bei festen Harzkörpern.

Ausführung: Man formt sich durch Erwärmen oder Schmelzen wie bei der Bestimmung des spez. Gew. des Wachses einen kleinen Kegel des Harzes — wobei zu vermeiden ist, daß Luft hineinkommt — und verfährt dann folgendermaßen unter Benutzung der Mohrschen Senkwage. Man läßt das Wägeschälchen außerhalb des in einem Becherglas befindlichen Wassers von 15° C. hängen, so daß nur der unterhalb des Schälchens befestigte Bügel eintaucht, bringt den Harzkegel auf das Schälchen und stellt durch Reiter das Gleichgewicht her. Ersetzt man nun den Harzkörper durch Gewichte, so erhält man das Gewicht desselben in der Luft (= p); klemmt man hierauf den Harzkegel in den im Wasser befindlichen Bügel und bestimmt den Auftrieb (= v), so erhält man das spez. Gew. direkt durch Division nach der bekannten Formel

$$s = \frac{p}{v}.$$

Auch kann man sich mit Vorteil des Aëro-Pyknometers bedienen oder — wie bei Kolophonium — gewisser Salzlösungen von bekanntem Gehalt[1]).

k) Spezielle Bestimmungen, wie die des Cinnameins und der aromatischen Bestandteile und der Harzester im Perubalsam.

Ausführung (nach K. Dieterich):

a) Die praktische Ausführung der Cinnameinbestimmung schließt sich direkt an diejenige des ätherunlöslichen Anteils an. Die ätherische Lösung, welche als Filtrat von der Bestimmung des ätherunlöslichen Anteils resultiert, wird in einem Scheidetrichter einmal mit 20 ccm einer 2-proz. Natronlauge ausgeschüttelt und sorgfältig getrennt. Zur Lösung des Harzesters genügt es auch vollständig, einmal auszuschütteln. Die ätherische, gelbe Lösung überläßt man der Selbstverdunstung und stellt, wenn kein Äther mehr wahrzunehmen ist, 12 Stunden in den Exsikkator. Man wägt nun das erste Mal und nach nochmaligem 12-stündigen Stehen zum zweiten Mal. Das Mittel beider Zahlen, wie sie die Wägungen nach 12 und 24 Stunden ergeben, ist als Gehalt an Cinnamein und aromatischen Stoffen anzugeben. Da diese Zahlen außer

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, p. 113.

Cinnamein noch die anderen aromatischen Teile angeben, liegen sie höher als nach folgender Methode:

β) Man verfährt wie bei α), nur schüttelt man (nach Thoms) die Lösung des Balsams zweimal mit je 20 ccm 2-proz. Lauge aus, wäscht zweimal mit Wasser nach und trocknet das ätherische Extrakt $^1/_2$ Stunde auf dem Dampfbad. Diese Methode liefert etwas niedrigere Zahlen als α).

Außerdem die Ausführung zur Cinnameinbestimmung nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuchs IV. Ausgabe.

γ) Die praktische Ausführung der Harzesterbestimmung schließt sich direkt an die des Cinnameins an:

Ausführung: Zur Bestimmung des Harzesters (Zimtsäureperuresinotannolester) fällt man die von der ätherischen Flüssigkeit getrennte braune alkalische Harzlösung mit verdünnter Salzsäure aus, filtriert durch ein gewogenes Filter und wäscht unter Verwendung der Saugpumpe bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion aus. Das bei 80° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknete Harz wird auf Prozente berechnet angegeben. Außerdem ist das Verhältnis vom Harzester zum Cinnamein zu berechnen.

Beisp.: Perubalsam.

l) Identitätsreaktionen.

Diese werden entweder durch die Bestimmung der S.-Z., E.-Z. und V.-Z. bewerkstelligt oder auf qualitativem Wege durch das physikalische und sonstige chemische Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien; eventuell für die offizinellen Balsame und Harze unter Zugrundlegung der Vorschriften des Deutschen Arzneibuchs IV. Ausgabe.

m) Acetyl-, Carbonyl- und Methylzahlen.

1. Acetylzahl. (A.-Z.)

Ausführung: Die Acetylierung selbst wird so vorgenommen, daß das betreffende Harz mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat am Rückflußkühler bis zur völligen Lösung gekocht wird. Wo die Lösung nicht ganz erfolgt, wird so lange erwärmt, als sichtbar noch eine Abnahme der unlöslichen Produkte erfolgt. Die Lösung selbst wird in Wasser eingegossen, das ausgeschiedene Produkt gesammelt und so lange mit heißem Wasser ausgezogen und ausgekocht, bis alle freie Essigsäure vollständig entfernt ist. Ebenso werden die unlöslichen Rückstände von Dammar und Kopal behandelt. Die erhaltenen Acetylprodukte werden dann wie gewöhnliche Harze behandelt, d. h. in Alkohol gelöst und durch direkte Titration die Säurezahl bestimmt. Die Verseifungszahl wird durch Kochen des Acetylproduktes mit alkoholischer $^1/_2$ N.-Lauge — $^1/_2$ Stunde am Rückfluß-

kühler — festgestellt und durch Subtraktion dieser Acetyl-Säurezahl von der Acetyl-Verseifungszahl die eigentliche „Acetyl-(Ester-)Zahl" erhalten.

Beisp.: Terpentin, Kolophon, Sandarak, Dammar, Kopal etc.

2. Carbonylzahl. (C.-Z.) nach Kitt:

Ausführung: Zur Bestimmung der Carbonylzahl verfährt man so, daß man die zu untersuchende Substanz mit essigsaurem Natron und einer genau gemessenen Menge salzsaurem Phenylhydrazin in verdünnter alkoholischer Lösung erwärmt. Der Überschuß und die an der Reaktion nicht beteiligte Menge des Hydrazinsalzes wird zurückgemessen, indem man durch Oxydation mit Fehlingscher Lösung den Stickstoff abspaltet und im Meßrohr auffängt. Die Carbonylzahl — die Prozente Carbonylsauerstoff der angew. Substanz — ergibt sich aus der Formel: Proz.: $O = V - Vo \frac{0{,}07178}{S}$, wobei V — Vo die Differenz der auf 0 oder 760 mm reduzierten Stickstoffvolumina bedeutet und S das Gewicht der angewendeten Substanz in g bezeichnet.

Beisp.: Sandarak, Elemi, Kolophonium, Kopal, Akaroid etc.

3. Methylzahl. (M.-Z.) nach Gregor:

Ausführung: Im allgemeinen beruht die Methode auf dem Zeiselschen Verfahren, indem vermittelst Jodwasserstoffsäure die vorhandenen Methoxylgruppen als Methyljodid abgespalten werden. Letzteres wird wieder durch Silbernitrat als Jodsilber bestimmt und berechnet. Ausführliche Methode: Österreichische Chem.-Ztg. 1898, No. 8 und 9.

Beisp.: Fast alle Harze.

n) Untersuchung der Harzsäuren und Harzalkohole (nach K. Dieterich):

Ausführung: Die Verseifungsprodukte der Harzkörper, wie sie genau nach obigen Verseifungsmethoden (c 1 u. 2) erhalten werden, werden mit Säure zersetzt, ausgewaschen und dann getrocknet. Die so erhaltenen Resinotannole einerseits — bei esterhaltigen Harzen — und Harzsäuren andererseits — bei esterfreien Harzen — werden qualitativ und quantitativ untersucht, d. h. ihre Lösungsverhältnisse, Säure-, Ester-, Verseifungszahlen bestimmt.

Beisp.: Balsame, Benzoë, Kolophon, Dammar, Kopal etc.

o) Qualitative Reaktionen.

Die wichtigsten qualitativen Reaktionen, wie die vielen gebräuchlichen auf Kolophon, die verschiedenen bei den Balsamen, die auf Galbanum im Ammoniacum, die gebräuchlichsten des Arzneibuchs, werden in der zweiten Abteilung bei den Grenzwerten und Anforderungen, soweit zweckentsprechend, mit aufgeführt.

II. Grenzwerte und Anforderungen.

Es sei vorausgeschickt, daß die hier angeführten „Grenzwerte" das repräsentieren, was die zahlreichen Untersuchungen von Williams, Kremel, von Schmidt und Erban, Gehe & Co., Beckurts und Brüche, E. Dieterich, K. Dieterich u. a. m. im Laufe der Jahre ergeben haben. Diese Grenzwerte[1]) — abgerundet angegeben — sollen keine durchaus sicheren Anhaltspunkte für die Reinheit und Güte der Harzprodukte darstellen, sondern nur zeigen, in welchen Grenzen sich nach den verschiedenen Methoden die jetzt gebräuchlichen Konstanten bewegen. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen nach dem heutigen Stand und den jetzigen Erfahrungen den Anforderungen, welche man mit einiger Sicherheit an die betreffenden Harzkörper zu stellen berechtigt ist. Von den zahlreichen Harzkörpern konnten an diesem Platz, schon in Rücksicht auf letzteren, natürlich nur die gebräuchlichsten und wichtigsten Balsame, Harze und Gummiharze Platz finden. Es sei für eingehende spezielle Untersuchungen nochmals auf das Buch verwiesen, welches augenblicklich als das einzige Werk über die Analyse der Harze existiert, nämlich auf: „Die Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze" von Dr. K. Dieterich. (Verlag von Julius Springer in Berlin.)

A. Balsame.

Kopaivabalsam.

1. Maracaibo.

			Löslichkeit:	
S.-Z. d.[2]) (nach a 1 α)[3]) . .	75	—100	Äther	voll-ständig löslich
E.-Z. (- b) . . .	0,5	— 8	Chloroform	
V.-Z. h. (- c 1 α) . . .	80	—100	Petroläther	
V.-Z. k. (- c 2 α) . . .	80	— 90	Terpentinöl	
Spez. Gew.	0,96	— 0,99	Schwefelkohlenstoff	
Methylzahl (nach m 3) . .		0	Alkohol 90 %	nur teilweise löslich
			Essigäther	

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch IV, s. d.

---

[1]) Vergl. hierzu „Über die Herkunft und die Veränderlichkeit technisch und medizinisch wichtiger Harzprodukte". Chem. Revue 1904, Heft 5, p. 96 ff.

[2]) Betreffs dieser Bezeichnungen siehe S. 270.

[3]) Die Buchstaben und Zahlen bedeuten die in Abteilung I: Methoden angegebenen Ausführungsbestimmungen, die zwar schon aus den Abkürzungen S.-Z. d., S.-Z. ind. etc. ersichtlich, aber der Bequemlichkeit wegen noch extra hinzugesetzt worden sind.

2. *Para.*

			Löslichkeit:	
S.-Z. d. (nach a 1 α)	25	—65	Äther, Chloroform, Benzol, Terpentinöl	vollständig löslich
E.-Z. (- b)	0,5	—8		
V.-Z. h. (- c 1 α)	30	—70		
V.-Z. k. (- c 2 α)	30	—60		
Spez. Gew.	0,91—	0,99	Alkohol 90 %, Essigäther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff	nur teilweise löslich

3. *Ostindicum* (Gurjunbalsam).

			Löslichkeit:	
S.-Z. d. (nach a 1 α)	5	—20	Alkohol 90 %, Chloroform, Essigäther, Benzol, Terpentinöl	vollständig löslich
E.-Z. (- b)	1	—15		
V.-Z. h. (- c 1 α)	8	—20		
V.-Z. k. (- c 2 α)	10	—25		
Spez. Gew.	0,955—	0,980	Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff	nur teilweise löslich

Perubalsam.

			Löslichkeit:
S.-Z. d. (nach a 1 α)	40	— 80	Chloroform, Essigäther: vollständig löslich
E.-Z. (- b)	140	—200	Alkohol 90 % fast ganz löslich
V.-Z. h. (- c 1 α)	220	—260	Äther 92—98 % löslich
V.-Z. k. (- c 2 α)	240	—270	Benzol 94—98 % löslich
M.-Z. (- m 3)	14,4	— 22,6	Petroläther 66—68 % löslich
Cinnamein (- k α)	65	— 77 %	Terpentinöl 85—89 % löslich
Cinnamein (- k β)	60	— 61 %	Schwefelkohlenstoff 86—88 % löslich
Harzester (- k γ)	19	— 28 %	
V.-Z. h. vom Cinnamein (- c 1 α)	240		
Spez. Gew.	1,138—	1,148	

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch IV, s. d.

B. Harze.

Bernstein.

S.-Z. d. (nach a 1 β)	15 — 35
E.-Z. (- b)	71 — 91
V.-Z. h. (- c 1 β)	86 —145
Wassergehalt	1 %
Aschegehalt	0,2— 0,3 %

	Löslichkeit: geschmolzen	naturell
Alkohol	fast unlöslich	fast unlöslich
Äther	teilweise löslich	- -
Methylalkohol	fast unlöslich	- -
Amylalkohol	teilweise löslich	- -
Benzol	fast ganz löslich	- -
Petroläther	fast unlöslich	- -
Aceton	- -	unlöslich
Eisessig	teilweise löslich	-
Chloroform	- -	-
CS_2	fast ganz löslich	teilw. löslich
Terpentinöl	- - -	- -

Kopal ist die hauptsächlichste Verwechslung des Bernsteins; ersterer ist in Kajeputöl löslich, letzterer unlöslich. Beim Verbrennen schwärzt der Bernstein feuchtes Bleizuckerpapier, Kopal nicht. Verfälschungen und Kunstprodukte aus Kolophon etc. sind durch die Löslichkeit in Alkohol und die hohen Säurezahlen erkenntlich.

Benzoë.

1. Siam.

S.-Z. d.	(nach a 1 β)	120 —170
S.-Z. ind.	(- a 2 δ)	140 —170
E.-Z.	(- b)	35 —75
V.-Z. h.	(- c 1 β)	170 —210
V.-Z. k.	(- c 2 α)	220 —240
Aschegehalt		0,2— 1,5%
M.-Z.	(nach m 3)	28,5— 43,5

Soll bis auf geringe Rückstände (höchstens 5% Pflanzenteile) in Alkohol löslich sein.

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch, s. d.

2. Sumatra.

S.-Z. d.	(nach a 1 β)	95 —190
S.-Z. ind.	(- a 2 δ)	100 —130
E.-Z.	(- b)	30 —175
V.-Z. h.	(- c 1 β)	155 —270
V.-Z. k.	(- c 2 α)	180 —230
Wassergehalt		4 — 9%
Aschegehalt		0,2— 1,5%
M.-Z.	(nach m 3)	13 — 25,5

Die Sumatrabenzoë soll mindestens 70—80% in Alkohol lösliche Anteile haben.

Kolophonium.

S.-Z. d.	(nach a 1 α)	145 —180
S.-Z. ind.	(- a 2 α)	145 —185
Spez. Gew.		1,045— 1,085
Wassergehalt		0,0 — 0,5%
Aschegehalt		0,02 — 1,2%
Acetyl-	(nach m 1) S.-Z.	155,82 —155,84
	E.-Z.	92,12 — 95,37
	V.-Z.	251,21 —274,94
C.-Z.	(- m 2)	0,34 — 0,56
M.-Z.	(- m 3)	0

In Essigsäure gelöst, gibt das Kolophonium mit Schwefelsäure eine schöne rote Farbenreaktion.

Löslichkeit:

Alkohol, Terpentinöl, Ätherische Öle, Aceton, Äther, Chloroform, Methylalkohol, Amylalkohol, Essigäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff	vollständig löslich
Benzin, Petroleum, Petroläther	teilweise löslich

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch IV, s. d.

Kopal (Zanzibar).

S.-Z. d.	(nach a 1 α)	35 —95
S.-Z. ind.	(- a 2 α)	60 —65
Wassergehalt		0,5 — 2,5%
Aschegehalt		0,25— 2,0%

Acetyl- (nach m 1)	S.-Z.	77,71	vom löslichen Anteil
	E.-Z.	125,58	
	V.-Z.	203,29	
Acetyl- (- m 1)	S.-Z.	210,10—221,14	vom unlöslichen Anteil
	E.-Z.	84,80—111,17	
	V.-Z.	203,94—231,27	
C.-Z. (nach m 2)		0,61	

Löslichkeit:

	natürlicher	geschälter
Alkohol	unlöslich	fast löslich
Äther	teilweise löslich	teilweise löslich
Methylalkohol	unlöslich	unlöslich
Amylalkohol	wenig löslich	teilweise löslich
Benzol	teilweise löslich	fast ganz löslich
Petroläther	unlöslich	unlöslich
Aceton	-	fast löslich
Eisessig	teilweise löslich	teilweise löslich
Chloroform	- -	- -
Schwefelkohlenstoff	unlöslich	fast löslich
Terpentinöl	teilweise löslich	- -
Kajeputöl	völlig löslich	völlig löslich
80 %ige Chloralhydratlösung	ganz unlöslich	ganz unlöslich

Dammar.

S.-Z. d. (nach a 1 α)		20 — 35
S.-Z. ind. (- a 2 α)		20 — 30
Wassergehalt		0,1 — 1 %
Aschegehalt		0,01— 0,1 %
Acetyl- (nach m 1)	S.-Z.	50,52— 51,80
	E.-Z.	81,56— 83,06
	V.-Z.	132,08—134,86

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch IV, s. d.

Löslichkeit (durch Osmoseverfahren bestimmt):

a) ungeschmolzen: Es blieben % unlösliche Anteile		b) geschmolzen: Es blieben % unlösliche Anteile	
Benzol	1,00	Benzol	0,00
Benzin	2,39	Benzin	0,00
Petroläther	8,71	Petroläther	13,46
Petroleum	25,28	Petroleum	27,36
Terpentinöl	1,57	Terpentinöl	0,00
Spiritus 96 %	16,47	Spiritus 96 %	17,56
Äther	2,00	Äther	0,00

a) ungeschmolzeu: Es blieben % unlösliche Anteile		b) geschmolzen: Es blieben % unlösliche Anteile	
Chloroform	0,00	Chloroform	0,00
Spiritus 90 %	20,88	Spiritus 90 %	21,77
Aceton	14,29	Aceton	11,45
Amylalkohol	29,38	Amylalkohol	9,01
Methylalkohol	21,20	Methylalkohol	21,39
Schwefelkohlenstoff	0,00	Schwefelkohlenstoff	0,00
Benzin / Terpentinöl ana p.	1,20	Benzin / Terpentinöl ana p.	0,00
Petroläther / Spiritus 96 % ana p.	4,01	Petroläther / Spiritus 96 % ana p.	1,11
Spiritus 96 % / Ather ana p.	7,79	Spiritus 96 % / Äther ana p.	6,76
Chloroform / Ather ana p.	0,00	Ather / Chloroform an p.	0,00
Spiritus 90 % / Äther / Benzin ana p.	2,06	Spiritus / Ather / Benzin ana p.	2,76

Guajakharz.

S.-Z. d. (nach a 1 α)	20— 45
S.-Z. ind. (- a 2 α)	70— 92
Aschegehalt	2— 10 %
Acetyl- (nach m 1) S.-Z.	13— 23
Acetyl- (nach m 1) E.-Z.	120—150
Acetyl- (nach m 1) V.-Z.	163—193
M.-Z. (- m 3)	73— 84

Löslichkeit:

Alkohol mindestens 80 %		löslich
Wasser	3 — 5 -	
Petroläther	0,06—10 -	
Ather	22 —91 -	
Benzol	20 —90 -	
Schwefelkohlenstoff	12 —37 -	

Chloralhydratlösung 60 u. 80%ige: fast völlig löslich

Mastix (levantinisches).

S.-Z. d. (nach a 1 α)	50 —70
S.-Z. ind. (- a 2 α)	44 —66
Wassergehalt	0,9— 1,5 %
Aschegehalt	0,1— 0,2 %
M.-Z. (nach m 3)	0 — 1,9

Löslichkeit:

Alkohol teilweise löslich
Äther löslich
Methylalkohol teilweise löslich
Amylalkohol löslich
Benzol löslich
Petroläther unlöslich
Aceton teilweise löslich
Eisessig - -
Chloroform teilweise löslich
Schwefelkohlenstoff wenig löslich
Terpentinöl teilweise löslich
Chloralhydratlösung 60 u. 80%ige: teilweise löslich

Resina Pini.

S.-Z. d. (nach a 1 α) . .		100	—160
E.-Z. (- b) . .		10	— 30
V.-Z. h. (- c 1 α) . .		150	—190
Verlust bei 100° C. . . .		5	— 12,5%
Aschegehalt			1%
Acetyl- (nach m 1)	S.-Z.	155,27	—158,48
	E.-Z.	64,38	— 75,48
	V.-Z.	222,86	—230,75

Löslichkeit:
Alkohol 90% vollständig löslich
Chloroform - -
Essigäther - -
Benzol - -
Schwefelkohlenstoff vollst. löslich
Äther fast vollständig löslich
Terpentinöl teilweise löslich
Petroläther - -

Sandarak.

S.-Z. d. (nach a 1 α) . .		95	—155
S.-Z. ind. (- a 2 α) . .		130	—160
Wassergehalt		0,04	— 0,2%
Aschegehalt		0,1	— 2%
Acetyl- (nach m 1)	S.-Z.	166	—170
	E.-Z.	74	— 82
	V.-Z.	239	—252
C.-Z. (nach m 2)		0,43	— 0,74

Löslichkeit:
Absoluter Alkohol vollst. löslich
Äther - -
Amylalkohol - -
Methylalkohol teilweise löslich
Aceton völlig löslich
Chloroform teilweise löslich
Äther. Öle - -
Benzol fast unlöslich
Eisessig teilweise löslich
Schwefelkohlenstoff fast unlöslich
Chloralhydratlösung 60%ige so gut wie unlöslich

Styrax.

S.-Z. d. (nach a 1 β) . .		35	—180
S.-Z. d. (- a 1 α) . .		35	— 75
E.-Z. (- b) . .		70	—185
V.-Z. h. (- c 1 β) . .		130	—250
V.-Z. k. (- c 2 α) . .		100	—190
Wassergehalt		5	— 40%
Aschegehalt		0,0	— 1,5%
M.-Z. (nach m 3)		3,6	— 4,5

Löslichkeit:
Alkohol fast vollständig löslich
Essigäther teilweise löslich
Chloroform - -
Äther - -
Benzol - -
Terpentinöl - -
Schwefelkohlenstoff teilw. löslich
Petroläther - -

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch IV, s. d.

Terpentin.

1. *Gewöhnlicher Terpentin.*

S.-Z. d. (nach a 1 α) . .		110	—145
E.-Z. (- b) . .		2	— 60
V.-Z. h. (- c 1 α) . .		108	—180
Acetyl- (nach m 1)	S.-Z.	123	—126
	E.-Z.	62	— 96
	V.-Z.	187	—217
C.-Z. (nach m 2) . . .		0,28	— 0,57

Dieser Terpentin erhärtet mit Kalkhydrat.

Löslichkeit:
Alkohol 90% vollständig löslich
Äther - -
Chloroform - -
Essigäther - -
Benzol - -
Terpentinöl - -
Schwefelkohlenstoff fast vollst. lösl.
Petroläther teilweise löslich

2. Lärchen-Terpentin.

S.-Z. d. (nach a 1 α) . . .		65—100
E.-Z. (- b) . . .		0— 55
V.-Z. h. (- c 1 α) . . .		85—130
Acetyl- (nach m 1)	S.-Z. .	70— 72
	E.-Z. .	109—119
	V.-Z. .	179—191

Dieses Terpentin erhärtet mit Kalkhydrat nicht.

Löslichkeit:

Alkohol	löslich
Äther	-
Methylalkohol	-
Amylalkohol	-
Benzol	-
Petroläther	fast ganz löslich
Aceton	löslich
Eisessig	-
Chloroform	-
Essigäther	-
Schwefelkohlenstoff	fast ganz lösl.
Terpentinöl	völlig löslich

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch IV, s. d.

C. Gummiharze.

Ammoniacum.

S.-Z. d. (nach a 1 β) . . .	55 —135
S.-Z. f. (- a 3) . . .	100 —200
S.-Z. ind. (- a 2 γ) . . .	80 —105
E.-Z. (- b) . . .	60 —100
V.-Z. h. (- c 1 β) . . .	145 —235
G.-V.-Z. (- c 2 β) . . .	99 —155
H.-Z.	145 —162
Verlust bei 100° C.	2,0— 15 %
Aschegehalt	1 — 10 %
M.-Z. (nach m 3)	8,6— 11

Löslichkeit:

In allen indifferenten Lösungsmitteln nur teilweise löslich. Alkohol nimmt bis 90 %, Wasser bis 20 % auf. Soll frei sein von Galbanum nach folgender Probe:

5 g des möglichst fein zerriebenen Ammoniakgummi kocht man in einem Schälchen mit 15 g starker Salzsäure (1,19 spez. Gew.) eine Viertelstunde lang und filtriert dann durch ein doppeltes — vorher genäßtes — Filter. Das blanke Filtrat übersättigt man vorsichtig mit Ammoniak. Bei Anwesenheit von Galbanum zeigt dieses so behandelte Filtrat im auffallenden Licht die charakteristische blaue Fluoreszenz des Umbelliferons.

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch IV, s. d.

Galbanum.

S.-Z. d. (nach a 1 β)	5— 70
S.-Z. f. (- a 3)	72—115
S.-Z. ind. (- a 2 γ)	20— 70
E.-Z. (- b)	50—180
V.-Z. h. (- c 1 β)	75—245
G.-V.-Z. (- c 2 β)	107—123
H.-Z.	115—136
Verlust bei 100° C.	1— 31 %
Aschegehalt	1— 30 %
M.-Z. (nach m 3)	3,7

Löslichkeit:

Wie bei Ammoniacum. Soll nicht über 10 % Asche haben.

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch IV, s. d.

Myrrha.

S.-Z. d. (nach a 1 β) . . .	60 — 70
S.-Z. d. (- a 1 γ) . . .	20 — 30
E.-Z. (- 6) . . .	95 —145
V.-Z. h. (- c 1 β) . . .	159 —216
V.-Z. h. (- c 1 γ) . . .	220 —230
Aschegehalt	1 — 10 %
M.-Z. (nach m 3)	3,6— 4,5

Löslichkeit:

In allen indifferenten Lösungsmitteln nur teilweise löslich. An Wasser soll sie im höchsten Fall 50 %, an Alkohol im niedrigsten Fall 50 % abgeben. Soll nicht über 8 % Asche haben.

Olibanum.

S.-Z. d. (nach a 1 β)	45 — 60
S.-Z. ind. (- a 2 β)	30 — 50
E.-Z. (- b)	6 — 60
V.-Z. h. (- c 1 β)	65 —120
V.-Z. h. (- c 1 γ)	110 —120
C.-Z. (- m 2)	0,36
M.-Z. (- m 3)	5,3— 6,4

Löslichkeit (nach Osmoseverfahren):

a) ungeschmolzen:		b) geschmolzen:	
Lösungsmittel	% unlösliche Anteile	Lösungsmittel	% unlösliche Anteile
Benzol	22,52	Benzol	25,21
Benzin	28,82	Benzin	29,25
Petroläther	32,54	Petroläther	29,33
Petroleum	31,79	Petroleum	38,06
Terpentinöl	22,82	Terpentinöl	27,78
Spiritus 96 %	21,81	Spiritus 96 %	28,25
Äther	23,72	Äther	26,83
Chloroform	22,28	Chloroform	27,48
Spiritus 90 %	24,51	Spiritus 90 %	28,44
Äther	22,87	Aceton	27,46
Amylalkohol	23,73	Methylalkohol	26,87
Methylalkohol	24,25	Schwefelkohlenstoff . . .	28,05
Schwefelkohlenstoff . . .	25,45	Terpentinöl / Benzin } ana p. .	29,18
Benzin / Terpentinöl } ana p. .	26,22	Spiritus 96 % / Petroläther } ana p. .	27,65
Spiritus 96 % / Petroläther } ana p. .	22,57	Spiritus 96 % / Äther } ana p. .	26,79
Spiritus 96 % / Äther } ana p. .	24,91	Äther / Chloroform } ana p. .	26,76
Äther / Chloroform } ana p. .	24,39	Spiritus 90 % / Äther / Benzin } ana p. .	27,49
Spiritus 90 % / Äther / Benzin } ana p. .	23,72		

Stinkasant.

S.-Z. d.	(nach a 1 β) . . .	10 — 85
S.-Z. ind.	(- a 2 β) . . .	68 — 76
E.-Z.	(- b) . . .	80 —120
V.-Z. h.	(- c 1 β) . . .	120 —185
V.-Z. h.	(- c 1 γ) . . .	120 —185
Aschegehalt		1,5— 10 %
M.-Z. (nach m 3)		6,9— 18
C.-Z. (- m 2)		0,20

Löslichkeit:
Wie bei Galbanum. Soll nicht über 10 % Asche haben.

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch IV, s. d.

Drogen und galenische Präparate.

Von

Dr. Karl Dieterich-Helfenberg,

Direktor der chemischen Fabrik Helfenberg Akt.-Ges. vorm. E. Dieterich.

Wie bekannt, bezeichnet man als „eigentliche Drogen[1])“ alle diejenigen Rohprodukte, welche getrocknete Pflanzenteile oder Pflanzenextrakte darstellen und als Ausgangsmaterial verschiedener wichtiger, jetzt in der Technik und in der Großindustrie hergestellter pharmazeutisch-medizinischer Zubereitungen und Präparate dienen. Daß die Drogen nur mehr als sekundäre, ja tertiäre und quartäre Produkte in die Hände der Fabrikanten kommen, liegt in den bei der Gewinnung stets stattfindenden, zum Teil unbeabsichtigten, zum Teil beabsichtigten chemischen Vorgängen[2]). Die weitere Folge hiervon ist, daß die Drogen stets — schon in Rücksicht auf die verschiedene Bodenbeschaffenheit — wechselnd zusammengesetzt, und somit Untersuchungsmethoden für ihre Zusammensetzung und Wertbestimmung notwendig geworden sind. Ebenso wie bei den Harzen, so sind auch hier die durch die Untersuchungsmethoden resultierenden Werte nur durch Grenzzahlen nach oben und unten auszudrücken. Wenn auch die Pharmakochemie große Fortschritte zu verzeichnen hat, so sind wir doch bei vielen Drogen noch nicht einmal so weit, ihre Bestandteile — wirksame und unwirksame — zu kennen, geschweige ihre wirksamen Prinzipien quantitativ bestimmen zu können. Selbst dort, wo wir, wie bei den alkaloidhaltigen Drogen, die Alkaloide kennen und quantitativ bestimmen können, muß bedacht und in Erwägung gezogen werden, daß ein gewisser Gehalt z. B. an Alkaloid noch keine alleinige Gewährleistung für die gute Beschaffenheit und Reinheit der Droge ist. Ebenso ist es bei den galenischen Präparaten, speziell den Extrakten und Tinkturen. Ausgeschlossen wurden an dieser Stelle die

[1]) Die Schreibweise „Droge“, nicht „Drogue“ ist die einzig richtige; vergl. Note 2.

[2]) Vergl. hierzu K. Dieterich, „Über die chemischen Vorgänge bei der Gewinnung der Drogen“, Helfenberger Annalen 1896, S. 9—20.

Drogen im „weiteren Sinn“ (nicht pflanzlichen Ursprungs) und die Drogen und Präparate, welche im Deutschen Arzneibuch eine ausführliche quantitative Prüfung erfahren, so daß auch die Beurteilung derselben vom pharmazeutisch-technischen Standpunkt als mit ersterem übereinstimmend bezeichnet werden kann. Weiterhin wurden von Drogen im weiteren Sinn (richtiger als Rohstoffe zu bezeichnen) die Fette, Öle, Wachse, Paraffine, Ceresine ausgeschlossen, da dieselben in diesem Werk an anderer Stelle ausführlich behandelt sind.

Von den zahlreichen Drogen, welche heute technisch im Großbetrieb verarbeitet werden, konnten natürlich in Rücksicht auf den Platz nur die wichtigsten aufgenommen werden. Die bisher erhaltenen Grenzwerte und Anforderungen entsprechen den Erfahrungen, welche in zahlreichen Werken der pharmazeutischen Chemie und Pharmakochemie niedergelegt sind[1]).

I. Drogen.

Katechu (Gambir)

(nach K. Dieterich).

a) Identitätsreaktion. Versetzt man 3 g Gambir mit 25 ccm wäßriger Normalkalilauge, 100 ccm Wasser und 50 ccm Benzin vom spez. Gew. 0,700 bei 15° C. und schüttelt einige Male im Scheidetrichter um, so zeigt nach Trennung beider Schichten das Benzin im auffallenden Lichte eine mit der Einwirkungsdauer der Lauge zunehmende intensiv grüne Fluoreszenz (Gambir-Fluorescin).

Versetzt man die verdünnte weingeistige Lösung mit Eisenchloridlösung, so tritt eine intensiv grüne länger bleibende Färbung ein.

b) Pflanzenrückstände. Kocht man 20 Teile Gambir mit 200 Teilen Weingeist aus, so darf der bei 100° C. getrocknete Rückstand nicht mehr als 3 Teile = 15 Proz. betragen.

c) Aschebestimmung. 1 g Gambir verascht man vorsichtig und glüht so lange, bis nach dem Erkalten im Exsikkator konstantes Gewicht eingetreten ist. Die Asche darf 5 Proz. nicht überschreiten.

Grenzwerte: Pflanzliche Rückstände: höchstens 15 Proz.
Asche: - 5 -

Anforderungen: Soll obige sub a) angegebene Reaktion zeigen und obigen Grenzwerten entsprechen.

---

[1]) Eugen Dieterich, I. Dezennium d. Helfenberger Annalen (Jul. Springer).
Karl Dieterich, Helfenberger Annalen 1896 u. 97, weiterhin 1900, 1901, 1902 und 1903 (Julius Springer).
E. Schmidt, Pharmaz. Chemie, III. Aufl. (Fr. Vieweg & Sohn).
H. Beckurts, Analytische Chemie f. Apoth. (Ferd. Enke).

Katechu (Pegu)
(nach K. Dieterich).

a) Identitätsreaktion. Versetzt man Pegu-Katechu in verdünnter weingeistiger Lösung mit Eisenchloridlösung, so tritt eine rasch in braun übergehende Grünfärbung und ein mit Alkalien blauviolett werdender Niederschlag auf.

Die Fluoreszenzreaktion des Gambir zeigt Pegu-Katechu nicht.

b) Pflanzenrückstände. Die Pflanzenrückstände, nach dem oben unter Gambir angegebenen Verfahren bestimmt, dürfen 15 Proz. nicht übersteigen.

c) Aschebestimmung. Wie oben unter Gambir angegeben, ausgeführt, gebe Pegu-Katechu nicht mehr als 4 Proz. Asche.

Grenzwerte: Pflanzliche Rückstände: höchstens 15 Proz.
Asche: - 4 -

Anforderungen: Soll die Gambirreaktion nicht geben, im übrigen obigen Grenzwerten entsprechen.

Nuces Colae — Kolanüsse
(nach K. Dieterich).

a) Gesamtalkaloid. 10 g der fein geraspelten Droge, die man mit etwas Wasser gleichmäßig befeuchtet hat, mischt man mit 10 g ungelöschtem Kalk (gekörnt) und bringt die Mischung in eine Patrone. Diese wird im Soxhletschen Apparat $^3/_4$ Stunde ausgezogen — jedenfalls nur so lange, als noch das Chloroform klar abläuft, — dann mit Chloroform nachgespült und die Chloroformlösung nicht gänzlich, sondern nur annähernd zur Trockne gebracht. Diesen Rückstand nimmt man unter sehr gelindem Erwärmen mit 20 ccm Normalsalzsäure auf und filtriert die Lösung unter sorgfältigem Nachwaschen des Filters und des Schälchens, in dem die Lösung vorgenommen wurde, in einen Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt. Den Inhalt des Scheidetrichters macht man stark ammoniakalisch, läßt eine Viertelstunde unter öfterem Umschütteln stehen und schüttelt dreimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Die Chloroformlösung verdunstet man am besten im Erlenmeyer oder in einer Krystallisierschale (letztere ist dann zur Vermeidung des Überkriechens in eine Schale mit heißem Wasser, nicht auf den direkten Dampf zu setzen) und trocknet das Koffein, das jetzt völlig weiß ist, bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 10 erhält man die Prozente an Gesamtalkaloid.

b) Freies und gebundenes Alkaloid und Fett. 10 g der fein geraspelten „trocknen“ Droge mischt man, ohne vorherige Anfeuchtung,

mit 10 g grobem Sandpulver (vorher gereinigt) und extrahiert im Soxhletapparat 2 Stunden. Diese Chloroformlösung verdunstet man, trocknet bis zum konstanten Gewicht und notiert dann das Gesamtgewicht von Fett und freiem Koffein. Die erhaltene Mischung von Fett und freiem Koffein kocht man mit heißem Wasser aus, filtriert die Lösung und wäscht das Filter sorgfältig nach. Die wäßrige Lösung verdampft man, nimmt das Rohkoffein, wie oben bei der Gesamtalkaloidbestimmung, zur Reinigung mit 20 ccm Normalsalzsäure auf, filtriert die Lösung, verseift mit Ammoniak und schüttelt nach $^1/_4$-stündigem Stehen dreimal mit Chloroform aus. Man verdampft dann die Lösung und trocknet den Rückstand bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 10 erhält man die Prozente an freiem Koffein. Subtrahiert man die gefundene Menge des freien Koffeins von obiger Gesamtmenge von Koffein und Fett, so erhält man die Menge des vorhandenen Fettes.

Zieht man die Menge des freien Koffeins von der des Gesamtalkaloides ab, so erhält man das gebundene Koffein.

c) Wassergehalt. 5 g der fein geraspelten Droge trocknet man im Platinschälchen bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht aus.

d) Aschebestimmung. Die obigen zur Wasserbestimmung verwendeten 5 g der Droge verascht man, glüht so lange, bis nach dem Erkalten im Exsikkator gleichbleibendes Gewicht eingetreten ist.

e) Identität. 20 g des fraglichen Pulvers mischt man mit 10 g Magnesia usta, befeuchtet mit Spiritus dilutus und zieht das Ganze mit 100 g Spiritus dilutus durch Digestion bei geringer Wärme aus, am besten durch Stehenlassen im warmen Zimmer innerhalb 12 Stunden; man preßt dann ab, filtriert und bringt das Filtrat in ein weißes Glas, dessen Breite mindestens 10 cm beträgt. In dieser dicken Schicht zeigt die Flüssigkeit eine blaugrüne, an Kurkumatinktur erinnernde Fluoreszenz. Diese Reaktion gibt nur ungeröstetes Kolapulver.

Grenzwerte:	Gesamtalkaloid:	1,0—2,0	Proz.
	Freies Alkaloid:	0,106—0,778	-
	Gebundenes Alkaloid:	0,788—1,282	-
	Fett:	0,324—1,298	-
	Wassergehalt:	9,49—13,57	-
	Asche:	2,79—5,46	-

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen und möglichst viel Gesamtalkaloid — nicht unter 1 Proz. — haben; auf dieses soll sich mehr gebundenes, wie freies verteilen.

Hierzu ist zu bemerken, daß nach Gadamer das Koffein in nur sehr lockerer Bindung vorhanden ist und freies und gebundenes Koffein erst wahrscheinlich beim Trockenprozeß entsteht; die bedeutend kürzere

Kellersche Methode oder die nach Siedler (Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft 1898, S. 18) mit ammoniakalischem Chloroform geben alle kein so reines Koffein, genügen aber für eine Rohanalyse.

Opium

(nach E. Dieterich).

a) Wassergehalt. Man trocknet 2 g Opium im Trockenschrank bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

b) Aschebestimmung. Man verascht das getrocknete Opium und glüht bis zum konstanten Gewicht.

c) Morphinbestimmung. 6 g feines Opiumpulver reibt man mit 6 g Wasser an, verdünnt, spült die Mischung mit Wasser in ein gewogenes Kölbchen und bringt den Inhalt durch weiteren Wasserzusatz auf 54 g Gesamtgewicht.

Man läßt unter öfterem Schütteln nur $^1/_4$ Stunde lang stehen und filtriert dann durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

42 g des Filtrates versetzt man mit 2 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser, mischt gut durch Schwenken (nicht Schütteln) und filtriert sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

36 g dieses Filtrates mischt man in einem genau gewogenen Kölbchen durch Schwenken mit 10 g Essigäther, fügt 4 g der obigen verdünnten Ammoniakflüssigkeit hinzu, verkorkt das Kölbchen und schüttelt 10 Minuten lang recht kräftig.

Um die durch das Schütteln gebildete Emulsion zu trennen, fügt man dann sofort 10 g Essigäther hinzu, gießt die Essigätherschicht vorsichtig und soweit wie möglich ab, fügt nochmals 10 g Essigäther hinzu und wiederholt das Abgießen. Man bringt nun den Inhalt des Kölbchens mit der geringen überstehenden Essigätherschicht und ohne Rücksicht auf die im Kölbchen verbleibenden Krystalle auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser und spült Kölbchen und Filter zweimal mit 5 g essigäthergesättigtem Wasser nach.

Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen und das Filter ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100° C., bringt den Filterinhalt mittels Pinsels in das Kölbchen und setzt das Trocknen bis zum gleichbleibenden Gewicht fort.

d) Mikroskopische Prüfung insbesondere auf Stärke.

e) Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch IV mit der Erweiterung, das erhaltene Morphin sowohl titrimetrisch wie gewichtsanalytisch zu bestimmen.

Grenzwerte:	Wassergehalt:	7,35—24,13 Proz.
	Asche:	3,55—5,49 -
	wäßriges Extrakt:	45—45,25 -
	Morphin:	9,98—15,82 -

Anforderungen: Soll nicht unter 10 Proz. Morphin haben, sonst dem Arzneibuch entsprechen.

Über seltene Opiumsorten und ihre analytische Untersuchung (über 100 Sorten) vergl. die ausführliche Arbeit von E. Dieterich, I. Dezennium der Helfenberger Annalen S. 191 u. ff.

Über die Morphinbestimmungsmethode von Loof vergl. Apoth.-Ztg. 1896, No. 22.

Secale cornutum — Mutterkorn.

a) Extraktbestimmung. 10 g der fein zerstoßenen Droge überschüttet man mit 100 ccm Wasser, läßt 24 Stunden verschlossen stehen und filtriert. 20 ccm des klaren Filtrats dampft man in einem tarierten Porzellanschälchen zur Trockne ein und trocknet bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht. Das erhaltene Gewicht des trockenen Extrakts mit 50 multipliziert gibt den Gehalt der Droge an trockenem, mit Wasser bereiteten Extrakt in Prozenten an.

b) Alkaloidbestimmung (nach C. C. Keller). 25 g trockenes Mutterkornpulver bringt man in ein unten mit Watte verschlossenes Extraktionsrohr, bedeckt es mit einem Wattebäuschchen und extrahiert mit Petroläther. Wenn der Petroläther nichts mehr aufnimmt, trocknet man das Drogenpulver bei gelinder Wärme völlig aus, bringt es in ein tariertes, trockenes Medizinglas von 250 ccm Inhalt, übergießt es mit 100 g Äther und nach 10 Minuten mit einer Magnesiamilch, welche man durch Anschütteln von 1,0 g gebrannter Magnesia mit 20 ccm Wasser im Reagensglas bereitet hat. Das Ganze schüttelt man anhaltend und kräftig, bis sich das Mutterkorn zusammenballt und die Lösung klar wird. Das Umschütteln wird während einer halben Stunde öfters wiederholt, worauf man 80 g = 20 g Droge der ätherischen Lösung abgießt. In einem Scheidetrichter schüttelt man diese Lösung dreimal mit 25, 15 und 10 ccm $^1/_2$-proz. Salzsäure aus. Sollte das dreimalige Ausschütteln noch nicht genügt haben, so schüttelt man noch ein oder zweimal mit 10 ccm $^1/_2$-proz. Salzsäure aus. Die saure Lösung wird mit dem gleichen Volumen Äther und überschüssigem Ammoniak geschüttelt und dieses Ausschütteln noch zweimal mit weniger Äther wiederholt. Den Äther destilliert man aus einem gewogenen Kolben ab, nimmt den Rückstand noch zweimal mit wenig Äther auf, läßt denselben wegkochen, trocknet bis zum konstanten Gewicht und wägt.

Grenzwerte: Extrakt: 12,50—17,84 Proz.
Alkaloid: 0,1—0,34 -

Anforderungen: Soll nicht ranzig riechen und möglichst hohen Extraktgehalt und Alkaloidgehalt haben.

Semen sinapis — Senfsamen

(nach der von K. Dieterich modifizierten E. Dieterichschen Methode).

a) Senfölbestimmung. 5 g Senfsamen zerquetscht man sorgfältig in einem Mörser, spült mit 100 ccm Wasser in einen etwa 200 ccm fassenden Rundkolben, verschließt den Kolben gut und stellt 2 Stunden bei 20—25° C. zurück. Man setzt dann 10 g Spiritus hinzu, verbindet mit einem Liebigschen Kühler, legt einen etwa 200 ccm fassenden Kolben mit 30 ccm Ammoniakflüssigkeit vor und destilliert, indem man das Kühlerrohr eintauchen läßt, ohne Ölzusatz 50—60 ccm über. Gleichzeitig verschließt man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen und führt ein zweites Rohr in ein zweites Kölbchen mit Ammoniakflüssigkeit. Auf diese Weise sind jegliche Verluste ausgeschlossen. Den Kühler spült man mit etwas Wasser nach und versetzt das Destillat mit überschüssiger Silbernitratlösung. Das Zusammenballen des Schwefelsilbers beschleunigt man durch Umschwenken und Erwärmen im Wasserbade. Nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, sammelt man ihn durch Filtrieren der heißen Flüssigkeit auf einem vorher mit Ammoniak, heißem Wasser, Alkohol und Äther nacheinander gewaschenen Filter, wäscht denselben mit heißem Wasser lege artis aus, verdrängt die wäßrige Flüssigkeit mit starkem Alkohol und diesen wieder mit Äther. Der so behandelte Niederschlag trocknet rasch und leicht bei ca. 80° C. und wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so erhaltene Ag_2S gibt mit 0,4311 multipliziert die Menge Senföl, welche die angewandten 5 g Senfsamen geliefert hatten. Hat man Senföl, so löst man dasselbe in Alkohol auf, führt es in Thiosinamin über und verfährt dann wie oben. Je nachdem man nun den Schwefel oder das Isosulfocyanallyl bestimmen will, berechnet man auf ersteres oder wie oben auf letzteres[1]).

Auch kann man das Senföl direkt in Silberlösung leiten und dann das überschüssige Silber mit Rhodanammonium zurücktitrieren (nach Gadamer)[2]).

Grenzwerte (nach K. Dieterich) siehe nebenstehende Tabelle.

Vom indischen Senf sind 0,6 Proz. ätherisches Senföl die unterste zulässige Grenze.

---

[1]) Vergl. Zur Wertbestimmung des Senfsamens und der Senfpräparate Ph. Ztg. 1900, No. 79.

[2]) Vergl. Archiv d. Pharm. 1899, S. 100 und 1899, S. 185.

Handelssorte	Körnung und äußere Beschaffenheit	Verlust bei 100° = Wassergehalt Proz.	Asche der ganzen Körner Proz.	Fettes Öl = in Petroläther lösliche Anteile Proz.	In Petroläther unlöslich Proz.	Asche der entfetteten Körner Proz.	Ätherisches Öl Proz.
1. Deutscher Senf . . .	mittelgroßkörnig	9,012	5,221	27,776	62,766	5,124	1,174 1,192
2. Türkischer Senf . . .	sehr kleinkörnig	8,046	5,294	30,740	61,060	4,364	1,242 1,319
							1,160 1,190
3. do. . . .	do.	7,045	5,917	29,820	62,820	6,520	1,302 1,304
4. Holländischer Senf . .	kleinkörnig	8,005	6,019	27,744	64,244	5,412	1,362 1,378
5. Sizilianischer Senf . .	mittelgroßkörnig	7,402	4,040	33,028	59,364	3,956	0,812 0,845
6. Englischer Senf . . .	do.	7,882	4,277	26,584	65,524	4,200	1,031 1,042
7. do. . . .	do.	7,370	4,592	29,480	63,116	4,420	1,139 1,161
8. Italienischer Senf . .	do.	6,795	4,758	35,636	58,060	4,160	1,335 1,347
9. Kalifornischer Senf . .	do.	6,312	4,506	38,600	54,876	4,243	0,855 0,861
10. Indischer Braunsenf von 1899	großkörnig	5,448	7,635	40,320	54,524	5,077	0,916 0,943
11. Indischer Braunsenf von 1900	do.	6,065	7,195	37,888	55,840	5,995	0,776 0,800
12. Prank, Spielart des indischen Senfs	kleinkörnig	6,416	5,384	36,040	57,480	4,715	0,854 0,862
13. Russischer Senf . . .	großkörnig	7,894	4,434	31,656	60,412	4,015	0,980 0,992
14. Sarepta-Senf (Spielart des russischen) . . .	do.	7,274	3,777	38,628	54,516	3,584	0,697 0,778
15. Gardal (Konsiersenf) (Spielart des russischen)	sehr großkörnig	8,137	3,558	24,388	67,560	3,477	0,091 0,093
16. Rumänischer Senf . .	mittelgroßkörnig	7,547	3,920	32,550	—	4,250	0,715 0,720
17. Russische Senfkuchen (durch Pressen vom fetten Öl befreit) . . .	gepreßte Stücke, wie die Bittermandelkuchen	9,012	14,031	11,580	80,092	8,459	1,362 1,373
Grenzwerte (von 1—16) .	—	5,448 — 9,012	3,777 — 7,635	24,388 — 40,320	54,516 — 67,500	3,477 — 6,520	0,09 — 1,378
Durchschnitte (von 1—16)	—	7,730	5,706	32,354	61,038	4,997	0,734

Vegetabilien.

A. Blätter.

Die allgemeine Methode, nach welcher man die Blätter untersucht, ist die, daß man das durch Wasser lösliche Extrakt feststellt. Man verfährt folgendermaßen:

I. Extraktgehalt. 10 g fein zerschnittene Blätter übergießt man in einem gewogenen Becherglase mit 100 g siedendem Wasser und läßt 24 Stunden in Berührung. Nachdem man das verdampfte Wasser ergänzt hat, filtriert man. 20 ccm Filtrat = 2 g Droge dampft man zur Trockne ein und trocknet so lange bei 100° C., bis konstantes Gewicht eingetreten ist; man berechnet dann auf Prozente.

II. Prüfung nach dem Arzneibuch. Bei denjenigen Blättern, welche offizinell sind, führt man auch diese Prüfung aus.

Etwas anders in der Ausführung gestaltet sich die Untersuchung von Folia Belladonnae, Cocae, Digitalis, Sennae und Folia Trifolii.

Folia Belladonnae — Tollkirschenblätter.

Atropinbestimmung (nach C. C. Keller).

25 g gepulverte Belladonnablätter bringt man in ein verschließbares Glas von 150 ccm Inhalt, übergießt mit 100 g Äther und 25 g Chloroform, fügt nach 15 Minuten 10 g Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt mehrmals kräftig durch. Nach einer halben Stunde fügt man 50 g Wasser hinzu und bewirkt die Abscheidung der Droge durch anhaltendes kräftiges Schütteln. Darauf gießt man 100 g des klaren Äther-Chloroformauszuges (= 20 g Belladonnablätter) ab und schüttelt in einem Scheidetrichter zuerst mit 50, dann noch einmal mit 25 ccm verdünnter Salzsäure ($^1/_3$-proz.) aus. Die saure wäßrige Lösung wird wieder in einen Scheidetrichter gebracht, mit Ammoniak alkalisch gemacht und zweimal mit je 40 ccm einer Mischung von 3 Teilen Chloroform und 2 Teilen Äther ausgeschüttelt. Die Chloroform-Ätherlösung wird in einem Erlenmeyerkolben von Äther und Chloroform befreit, der Rückstand in Weingeist gelöst, die Lösung mit 75 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure versetzt und mit Kochenilletinktur und $^1/_{100}$ N.-Kalilauge zurücktitriert. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure = 0,0280 Atropin.

Grenzwerte: Trocknes, wäßriges Extrakt: 23,90—32,90 Proz.
Atropin: bis 0,4 -

Folia Digitalis — Fingerhutblätter.

Digitoxinbestimmung (nach C. C. Keller).

Man erschöpft die Digitalisblätter vollkommen mit Weingeist von 70 Proz. im Extraktionsapparat oder durch Perkolation; die völlig eingetretene Erschöpfung wird dadurch konstatiert, daß man 3—4 ccm des

Perkolates verdunstet, den Rückstand mit ca. 3 ccm Wasser und zwei Tropfen verdünnter Salzsäure aufnimmt und das Filtrat mit Tanninlösung versetzt; es darf keine nennenswerte Trübung eintreten.

Das ganze Perkolat wird nunmehr in einer Porzellanschale im Wasserbade unter fleißigem Rühren auf ca. 25 g eingedampft, um den Alkohol zu entfernen. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, in ein Glas von 250 g Inhalt gespült und das Gesamtgewicht auf 222 g gebracht; zu dieser trüben Extraktlösung setzt man 25 g Bleiessig, worauf ein reichlicher Niederschlag entsteht. Man bewirkt durch sanftes Umschwenken gleichmäßige Mischung, vermeide aber heftiges Schütteln, da sonst starke Schaumbildung eintritt, welche die nachfolgende Filtration bedeutend erschwert. Der sehr voluminöse Niederschlag wiegt ausgewaschen und getrocknet doch nur ca. 7 g, so daß 12 g der Flüssigkeit 1 g Digitalis entsprechen. Man gibt die dickliche Mischung auf ein Filter von ca. 18 cm Durchmesser und läßt 132 g abfließen; zu dem klaren, blaßgelb gefärbten Filtrate gibt man eine Lösung von 5 g Natriumsulfat in 7 g Wasser, um das überschüssige Blei auszufällen. Nimmt man die Fällung in einem Erlenmeyerkolben vor, den man nach einiger Zeit in schiefe Lage bringt, so setzt sich das Bleisulfat im Winkel der Kolbenwandungen ab, so daß man nach Verlauf von 4—5 Stunden 130 g der Flüssigkeit (entsprechend 10 g Digitalis) vollkommen klar abgießen und das mißliche Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlages umgehen kann. Die Flüssigkeit bringt man in Scheidetrichter und setzt 2 ccm Ammoniak (10 Proz.) hinzu, worauf eine etwas dunklere Färbung eintritt, doch muß die Lösung absolut klar bleiben, der Bleigehalt demnach bis auf minimale Spuren entfernt sein, da sich sonst beim Ausschütteln Emulsionsbildung einstellen würde. Man schüttelt nunmehr 4—5 mal mit je 30 ccm Chloroform aus. Die vereinigten, wenig trüben Ausschüttelungen gießt man durch ein doppeltes, mit Chloroform getränktes Faltenfilter von 8—9 cm Durchmesser, wodurch die Flüssigkeit krystallklar erhalten wird. Das Chloroform wird im Wasserbade aus einem tarierten Erlenmeyerkölbchen abdestilliert, wobei das Digitoxin als gelber Firnis zurückbleibt. Schüttelt man es nicht aus alkalischer, sondern aus saurer Lösung aus, so erhält man das Digitoxin in viel weniger reinem Zustande.

Das Roh-Digitoxin enthält geringe Mengen von Fett und namentlich die Riechstoffe der Digitalis und bedarf daher einer Reinigung. Man löst den Rückstand in 3 g Chloroform und setzt 7 g Äther und 50 g Petroläther hinzu, worauf das Digitoxin in weißen Flocken ausfällt, die sich rasch absetzen, während die Flüssigkeit durch kräftiges Schütteln vollkommen klar wird. Um den Niederschlag zur Wägung zu bringen, kann auf verschiedene Weise vorgegangen werden.

Man sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Faltenfilter und spült Kölbchen und Filter mit etwas Petroläther nach, wobei man das Trichterchen mit einem Uhrglase bedeckt hält. Nachdem der Petroläther abgeflossen, setzt man den Trichter wieder auf das Kölbchen, an dessen Wandungen ein Teil des Digitoxins haften geblieben ist, und bringt den noch feuchten Filterinhalt wieder in Lösung, indem man ihn mit heißem absoluten Alkohol übergießt. Die alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit ca. 5 ccm Äther übergossen, den man im Wasserbade wegkochen läßt, wobei der Firnis teilweise in krystallinische Form übergeht. Der Rückstand wird im Wasserbade getrocknet und gewogen.

Ein anderer Modus ist folgender: Man bringt das Kölbchen mit dem ausgefällten Digitoxin in schiefe Stellung und läßt es einige Stunden ruhig stehen, bis sich die Flöckchen gut abgesetzt haben, worauf der Petroläther, soweit es ohne Verlust irgend möglich ist, abgegossen wird. Der im Kölbchen verbleibende Rest wird gewogen und hierauf bei gelinder Wärme verdunstet; am besten indem man vermittelst eines kleinen Handgebläses einen warmen Luftstrom in das Kölbchen führt. Man hüte sich davor, das Kölbchen auf ein heißes Wasserbad zu stellen, weil sonst der Inhalt mit explosiver Heftigkeit herausgeschleudert würde. Das Digitoxin hinterbleibt als weißes Pulver und kann nun gewogen werden, wobei jedoch eine Korrektur anzubringen ist. Angenommen, das Roh-Digitoxin wog 0,062 g, das gereinigte 0,048 g, der abgegossene Petroläther 50 g, der zum Verdunsten gebrachte Rest 10 g, so enthielt letzterer noch 0,0028 g verunreinigende Stoffe. Das gereinigte Digitoxin berechnet sich daher zu 0,048 — 0,0028 = 0,0452 g oder 0,452 Proz.

Grenzwerte: Digitoxingehalt: 0,26—0,62 Proz.
Trockenes, wäßriges Extrakt bis 40 -

Folia Cocae — Kokablätter.

Kokainbestimmung (nach C. C. Keller).

12 g gepulverte Kokablätter übergießt man in einem verschließbaren 150 g-Glas mit 120 g Äther, fügt nach 15 Minuten 10 ccm Ammoniak hinzu und schüttelt öfters kräftig um. Nach einer halben Stunde gibt man 20 ccm Wasser hinzu und bewirkt die Abscheidung der Droge durch anhaltendes kräftiges Schütteln. Darauf gießt man 100 g der dunkelgrünen ätherischen Lösung (= 10 g Blätter) ab und läßt sie kurze Zeit stehen; hierbei scheidet sich eine geringe Menge des feinsten Drogenpulvers mit Wassertröpfchen am Boden des Glases ab; die klare Lösung bringt man nun in einen Scheidetrichter und schüttelt sie zuerst mit 50, dann noch einmal mit 25 ccm verdünnter $^1/_2$-proz. Salzsäure aus. Die saure, wäßrige Lösung wird im Scheide-

trichter mit Ammoniak alkalisch gemacht und 2 mal mit je 40 ccm Äther ausgeschüttelt. Die klare, ätherische Lösung wird in einem tarierten Kölbchen abdestilliert und der Rückstand im Wasserbade getrocknet und gewogen.

Grenzwerte: ca. 1 Proz. Kokain.

B. Blüten.

Im allgemeinen bestimmt man bei den Blüten das alkoholische Extrakt nach folgender Methode.

I. Alkoholisches Extrakt. 10 g der zerriebenen Blüten übergießt man in einem gewogenen Becherglase mit 100 ccm eines Gemisches aus 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Wasser und stellt das Gesamtgewicht fest. Man läßt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen, ergänzt den etwa verdunsteten Alkohol, läßt absitzen und filtriert durch ein trockenes Filter. 20 ccm des Filtrats = 2 g Droge dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

II. Prüfung nach dem Arzneibuch für die offizinellen Blüten.

C. Früchte.

Fructus Foeniculi — Fenchel.

Ätherisches Öl (nach K. Dieterich). 10 g der fein zerstoßenen Früchte destilliert man so lange mit Wasserdämpfen, bis das aus dem Destillationsrohr kommende Wasser keinen Geruch mehr zeigt (ca. 500 ccm). Das Destillat übersättigt man mit Kochsalz und läßt 24 Stunden stehen. Das so ausgeschiedene Öl wird mit 50 ccm Äther durch Ausschütteln im Scheidetrichter gelöst und der Äther vor der Verdunstung über ein wenig scharf getrocknetes Kochsalz filtriert. Man spült mit 20 ccm Äther nach und überläßt der Selbstverdunstung, indem man das Becherglas mit einem mit kleinen Löchern versehenen Filterpapier überbindet. Nachdem der Äther völlig verdunstet ist, trocknet man noch 12 Stunden im Exsikkator und wägt.

Grenzwerte: ätherisches Öl: 3,0—4,0 Proz.

Anforderungen: Soll dem Arzneibuch entsprechen und möglichst viel ätherisches Öl, nicht unter 3 Proz., haben.

D. Kräuter.

Die allgemeine Vorschrift zur Untersuchung der Kräuter ist die, daß man entweder das alkoholische Extrakt, wie unter „Blüten“ beschrieben, oder das wäßrige Extrakt, wie unter „Blätter“ beschrieben, bestimmt.

Im Einzelfall verfährt man bei allen Kräutern, soweit sie zur Extraktbereitung benutzt werden sollen, unter möglichster Anlehnung an die entsprechenden Extraktvorschriften.

Die Grenzwerte der Kräuter (nach E. Dieterich):

Herba Absinthii:	Trocknes, alkoholisches Extrakt:	20—25	Proz.
Herba Hyoscyami:	Feuchtigkeit:	9,4—14,00	-
	Trocknes, wäßriges Extrakt:	24—31	-
	Alkaloid:	0,105—0,188	-
Herba Cardui benedicti:	Trockn. wäßriges Extrakt:	18—21,5	-

E. Rinden.

Cortex Chinae — Chinarinde.

a) Wäßriges Extrakt. 10 g fein gepulverte Rinde übergießt man in einem Becherglase mit 100 g kaltem Wasser und läßt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Man läßt absitzen, filtriert und dampft 20 g Filtrat = 2 g Rinde ein und trocknet bis zum konstanten Gewicht.

b) Alkoholisches Extrakt. Man verfährt wie sub a), nur daß man verdünnten Alkohol nimmt.

c) Alkaloidbestimmung. Nach dem deutschen Arzneibuch.

Man schüttelt 20 g feines Chinarindenpulver wiederholt kräftig mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit, 20 ccm Weingeist, 170 ccm Äther und gießt nach einem Tage 100 ccm klar ab. Nach Zusatz von 3 ccm N.-Salzsäure und 27 ccm Wasser entfernt man den Äther und Weingeist durch Destillation und fügt nötigenfalls noch so viel N.-Salzsäure zu, als erforderlich ist, um die Lösung anzusäuern. Hierauf werde dieselbe filtriert und in der Kälte mit 3,5 ccm oder so viel N.-Kalilauge unter Umrühren vermischt, bis Phenolphtaleinlösung gerötet wird. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag werde nach und nach mit wenig Wasser ausgewaschen, bis die abfließenden Tropfen Phenolphtaleinlösung nicht mehr röten. Nach dem Abtropfen preßt man die Alkaloide gelinde zwischen Filtrierpapier, trocknet sie zunächst über Schwefelsäure und schließlich im Wasserbade vollkommen aus.

Alkaloidbestimmung (nach W. Lenz). 10 g Rindenpulver werden in einem Kochkolben von etwa 300 ccm mit einer Lösung von 20 g Chloralhydrat in 12,5 ccm Wasser gleichmäßig durchfeuchtet, über Nacht stehengelassen. Die Rinde schwillt hierbei stark auf und die Mischung bildet am anderen Tage eine ziemlich zähe Masse. Letztere wird mit etwa 150 ccm Spiritus dilutus und 2 g Salzsäure versetzt, eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt, durch einen lockeren Glaswollebausch abfiltriert und der Rückstand auf diesem Filter unter Anwendung der Saugpumpe mit Spiritus dilutus, welchem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, erschöpft. Die alles Alkaloid enthaltende Lösung wird

zur Konsistenz eines Sirups abgedampft, dann vorsichtig und sehr allmählich mit einigen Tropfen Salzsäure und wenig Wasser durchgearbeitet. Man setzt ganz allmählich Wasser zu, und zwar nur so viel, bis die Menge des hierdurch abgeschiedenen Harzes sich nicht weiter vermehrt. Es ist hierbei darauf zu achten, daß das Harz sich in feinen Flocken, nicht klumpig abscheidet, weil in letzterem Falle Alkaloid mechanisch eingeschlossen und der ferneren Bestimmung entzogen werden kann. Die Alkaloidlösung wird nun von dem flockig abgeschiedenen Harze durch ein Glaswollefilter mit Hilfe der Saugpumpe abfiltriert, der gehörig abgesogene und ausgewaschene Rückstand nochmals mit einigen Tropfen Salzsäure und Wasser durchgearbeitet, nochmals abfiltriert und ausgewaschen. Durch Verwendung bestimmter Anteile läßt sich natürlich jedes Auswaschen umgehen und das Verfahren abkürzen.

Die filtrierte saure Alkaloidlösung wird im Scheidetrichter mit Natronlauge alkalisch gemacht, sogleich dreimal hintereinander mit je 100, 50 und 50 ccm Chloroform (welche zur Erschöpfung gewöhnlich genügen) gut ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroformauszüge durch Schütteln mit Wasser, welches 2 Proz. Salzsäure enthält, von ihrem Alkaloidgehalt befreit. Es genügen hierzu 100, 50 und 50 ccm sauren Wassers und einmaliges Nachwaschen mit 50 ccm reinen Wassers. Die vereinigten sauren Lösungen versetzt man im Scheidetrichter mit 100 ccm Äther, alsdann mit Natronlauge im Überschuß, schüttelt, trennt sofort nach Scheidung der Flüssigkeiten die Ätherschicht ab und wiederholt das Durchschütteln mit je 50 ccm Äther, bis letzterer nichts mehr löst, was nach zweimaliger Wiederholung der Fall zu sein pflegt. Dieses Ausschütteln mit Äther muß gewandt und rasch ausgeführt werden, damit sich kein in Äther schwer lösliches Alkaloid abscheiden kann. Die vereinigten klaren ätherischen Auszüge werden abdestilliert, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen.

Die Verfahren von Haubensack siehe Schweiz. Ap. V. Festschrift 1893, S. 115, Hielbig siehe Ap.-Ztg. 1896, S. 147, Ekroos und Keller siehe Archiv der Pharm. 1898, Heft 5, S. 328 f.

Grenzwerte: Trockn. alkoholisches Extraxt: 34,0—39,5 Proz.
Trockn. wäßriges Extrakt: 11,1—26,0 -
Alkaloide: nicht unter 5 -

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem deutschen Arzneibuch entsprechen.

Alle anderen Rinden, welche zur Bereitung von Extrakten benutzt werden sollen, untersucht man unter möglichster Anlehnung an die entsprechenden Extraktvorschriften in ähnlicher Weise. Vergl. hierzu auch: „Über die systematische Vegetabilienuntersuchung", Helfenberger Annalen 1903 p. 187 ff.

Die Grenzwerte der Rinden:

Cort. Frangulae:	Trockn. alkoholisches Extrakt:	15—18,5 Proz.
- -	Trockn. wäßriges Extrakt:	14,90—16,5 -
Cort. Cinnamomi Ceyl.:	Trockn. alkohol. Extrakt:	12,6 -
Cort. Cinnamomi Sin.:	Trockn. alkohol. Extrakt:	7—10 -
Cort. Granati rad.:	Trockn. alkohol. Extrakt:	9—14 -

F. Wurzeln.

Im allgemeinen lautet die Vorschrift, je nachdem wäßriges oder alkoholisches Extrakt bestimmt wird, so:

I. Wäßriges Extrakt. 10 g fein gepulverte Wurzel übergießt man in einem Becherglas mit 100 g kaltem Wasser und läßt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Man filtriert durch ein trockenes Filter. 20 ccm Filtrat = 2 g Wurzel dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

Die zweite allgemeine Methode ist die Bestimmung des alkoholischen Extrakts. Man verfährt folgendermaßen:

II. Alkoholisches Extrakt. Man benutzt ein Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser und verfährt wie bei der Bestimmung des wäßrigen Extrakts. Nach dieser Methode, eventuell nach dem deutschen Arzneibuch untersucht man Rad. Rhei (2 Teile Alkohol, 3 Teile Wasser), Rad. Senegae (gleiche Teile Alkohol und Wasser)[1]) und Rad. Valerianae (gleiche Teile Alkohol und Wasser).

Spezielle Methoden sind folgende:

Radix Belladonnae — Tollkirschenwurzel.

Alkaloidbestimmung (nach C. C. Keller). 12 g trockenes Belladonnawurzelpulver bringt man in ein Medizinglas und übergießt mit 90 g Äther und 30 g Chloroform und mazeriert unter öfterem Umschütteln während 10 Minuten, darauf setzt man 10 g Ammoniak (10-proz.) hinzu und mazeriert unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde lang. Hierauf setzt man 15 g Wasser hinzu, schüttelt während einiger Minuten kräftig durch, bis sich das Drogenpulver zusammengeballt hat, und gießt 100 g klar ab. Die abgegossene Flüssigkeit wird dreimal mit Salzsäure (1-proz.) ausgeschüttelt. Darauf wird wieder mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroformäther ausgeschüttelt, im gewogenen Kölbchen eingedampft und gewogen.

Darauf wird der Rückstand in wenig Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und mit $^1/_{10}$ N.-HCl oder H_2SO_4 unter Verwendung von Hämatoxylin als Indikator titriert. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure = 0,0289 g Atropin.

[1]) Vergl. hierzu Helfenberger Annalen 1903 p. 184 ff.

Grenzwerte: Wäßriges Extrakt: 20,0 —23,33 Proz.
Alkaloid: 0,63— 0,70 -

Anforderungen: Soll nicht unter 0,5 Proz. Alkaloid haben.

Radix Ipecacuanhae — Brechwurzel.

a) Prüfung nach dem deutschen Arzneibuch.

b) Emetinbestimmungen (nach C. C. Keller). 12 g Ipecacuanhapulver werden im Extraktionsrohr entfettet, mittels Äther in ein tariertes Medizinglas von 200 ccm Inhalt gespült, der Äther auf 90 g ergänzt und 30 g Chloroform zugesetzt. Nach 5 Minuten gibt man 10 ccm 10-proz. Ammoniak hinzu und schüttelt die Mischung während einer halben Stunde wiederholt kräftig um; dann setzt man 10 ccm Wasser hinzu und schüttelt 3 Minuten kräftig. 100 g der klaren Lösung = 10 g Droge gießt man ab, destilliert Äther und Chloroform ab, behandelt den Rückstand zur Beseitigung des Chloroforms zweimal mit kleinen Mengen Äther, trocknet im Wasserbade, wiegt und titriert. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure = 0,0254 g Emetin.

Grenzwerte: Alkaloid: 0,97—3,20 Proz.

Anforderungen: Soll nicht unter 1 Proz. Alkaloid haben und dem deutschen Arzneibuch entsprechen.

Grenzwerte:

Radix Althaeae: Trockn. alkohol. Extrakt:	23,5	Proz.
Radix Graminis: Trockn. wäßriges Extrakt:	22,5—32,39	-
Radix Taraxaci: Trockn. wäßriges Extrakt:	18,9—32,05	-
Radix Valerianae: Trockn. alkohol. Extrakt:	17,0—23,0	-

G. Wurzelstöcke.

Für die Wurzelstöcke gilt dasselbe wie für die Wurzeln. Man bestimmt entweder — je nachdem es die Extraktvorschrift verlangt — das wäßrige oder das alkoholische Extrakt, und zwar genau so, wie es bei den Wurzeln angegeben ist. Eventuell ist die Prüfung nach dem deutschen Arzneibuch vorzunehmen.

Alkoholisches Extrakt bestimmt man bei Rhizoma Calami.

Rhizoma Hydrastis — Hydrastiswurzel.

a) Alkoholisches Extrakt. Man verfährt, wie unter „Wurzeln“ als allgemeine Methode angegeben.

b) Hydrastinbestimmung (nach C. C. Keller). Man führt dieselbe mit 12 g der Droge so aus wie bei der Brechwurzel, statt 120 Äther-Chloroform nimmt man dasselbe Gewicht Äther, dann 10 ccm 10-proz. Ammoniak und 15 ccm Wasser. 100 g der klaren Flüssigkeit = 10 g Droge werden mit $^1/_2$-proz. Salzsäure ausgeschüttelt und so weiter verfahren, wie unter „Secale cornutum“ angegeben.

Da sich das Hydrastin nicht titrieren läßt, wird dasselbe nur gewogen.

Grenzwerte: Alkoholisches Extrakt: 20,04—28 Proz.
Hydrastin: 1,26—2,34 -

Anforderungen: Soll nicht unter 20 Proz. Extrakt und nicht unter 1 Proz. Hydrastin haben.

II. Galenische Präparate.

Nachdem die Herstellung der galenischen Präparate ein Zweig der Großindustrie geworden ist, haben sich auch für diese Untersuchungsmethoden herausgebildet, und zwar deshalb, weil die hierzu verwendeten Rohmaterialien und Drogen — wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde — nicht nur großen Schwankungen unterworfen sind, sondern weil sie auch im Handel in so minderwertiger Form kursieren, daß logischerweise die daraus hergestellten galenischen Präparate minderwertig sein müssen. Wenn auch die Untersuchungsmethoden der galenischen Präparate, beispielsweise der Tinkturen und Extrakte, noch nicht als abgeschlossen gelten können, so haben wir doch — abgesehen von den Forderungen des deutschen Arzneibuches — eine ziemliche Anzahl von Methoden, welche uns wohl in Stand setzen, über die betreffenden Präparate, ihre Güte und die dazu verwendeten Drogen ein einigermaßen brauchbares Urteil zu fällen.

Chartae — Papiere.

Charta exploratoria — Reagenspapier (nach E. Dieterich).

Empfindlichkeit. Man stellt sich 8 Schwefelsäureverdünnungen her, welche 1 Teil SO_3 in 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 bezw. 80 tausend Teilen Wasser und 8 Ammoniakverdünnungen, welche in demselben Verhältnis NH_3 enthalten. Von den mit Filtrierpapier hergestellten Reagenspapieren taucht man je einen Streifen einmal der Reihe nach in die SO_3- bezw. NH_3-Lösungen ein und beobachtet, mit welcher Lösung noch ein Farbenumschlag eintritt.

Die mit Postpapieren hergestellten Papiere prüft man durch Betupfen mit den genannten Lösungen.

Grenzwerte: Kongorotpapier: 1 : 5000—1 : 10000 SO_3.
Kurkumapapier: 1 : 5000—1 : 10000 NH_3.
Lackmus blau: 1 : 10000—1 : 40000 SO_3.
- rot: 1 : 10000—1 : 30000 NH_3.

Anforderungen: Die Papiere sollen obigen Grenzwerten entsprechen.

Charta sinapisata und Linteum Sinapis — Senfpapier und Senfleinwand (nach K. Dieterich).

a) Senfmehlmenge. Man löst durch vorsichtiges Schaben mit einem Messer das Senfmehl von 100 qcm ab und wägt.

b) Senfölbestimmung. Nachdem man das Senfmehl gewogen hat, bringt man es in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, übergießt es mit 50 ccm Wasser von 20—25° C. und läßt das gut verschlossene Kölbchen unter öfterem Umschwenken 10 Minuten bei derselben Temperatur stehen. Hierauf verfährt man genau so, wie unter Semen Sinapis, Abt. Drogen, S. 294 angegeben ist.

I. Grobes Mehl.

Grenzwerte:	Grobes Senfmehl auf 100 qcm:	2,016—4,551 g
	Senföl auf Mehl berechnet:	0,89—1,57 Proz.

II. Feines Mehl.

	Feines Senfmehl auf 100 qcm:	1,50—2,991 g
	Senföl auf Mehl berechnet:	0,80—1,44 Proz.

III. Leinwand.

	Senfmehl auf 100 qcm:	2,1—2,711 g
	Senföl auf Mehl berechnet:	1,11—1,21 Proz.

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. IV entsprechen.

Die Prüfung des Deutschen Arzneibuches IV stützt sich auf die Gadamersche Methode und ist nach dieser auszuführen.

Collemplastra — Kautschukpflaster.

Die in der Medizin jetzt am meisten gebräuchlichen Kautschukpflaster müssen in erster Linie auf ihren Gehalt an Kautschuk untersucht werden.

Bestimmung des Kautschuks: Siehe K. Dieterich, „Über die quantitative Bestimmung von Kautschuk in K.-Pflastern", Pharm. Ztg. 1903, No. 78, weiterhin Helfenberger Annalen 1903.

Emplastra — Pflaster.

Die allgemeine Methode ist die, daß man den Wassergehalt bestimmt.

a) Wassergehalt. Man trocknet 1 g in einem gewogenen Porzellanschälchen, das möglichst flach gewählt wird, im Trockenschrank bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

Die auch verschiedentlich durchgeführten Glyzerinbestimmungen sind so unsicher, daß erst noch eine zuverlässige Methode abgewartet

werden muß, bevor man aus der — beispielsweise mit Alkohol — erhaltenen Glyzerinmenge Schlüsse zu ziehen berechtigt ist.

Grenzwerte (nach E. Dieterich).

	Proz. Wasser
Empl. adhaesivum	1,2 —4,40
- - mite	1,57—4,50
- - nigrum	2,20
- Ammoniaci	10,05
- Cerussae	0,80—3,77
- consolidans	4,75—5,55
- fuscum	0,30—2,90
- Hydrargyri	1,05—1,25
- Lithargyri	0,75—3,20
- - comp.	1,50—3,50
- - - rubrum	2,05—2,95
- oxycroceum off.	3,07—5,80
- - venale	4,60—6,50
- Picis irritans	8,52
- saponatum [1])	3,10—7,80
- - rubrum	4,65—7,00
- stomachale	3,60—4,70

Im allgemeinen ist die Forderung zu stellen, daß die Pflaster, besonders das Bleipflaster, möglichst wasserfrei seien, da ein zu hoher Gehalt an Wasser in den mit Harzen etc. gemischten Pflastern Zersetzung der Harzseifen und Fettseifen hervorruft.

Extracta fluida — Fluidextrakte.

Man zieht nach der allgemeinen Untersuchungsmethode folgende Punkte in Betracht:

a) Identitätsnachweis. Siehe Helfenberger Annalen 1891, Seite 50—80.

b) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

c) Trockenrückstand bei 100° C. 5 g dampft man in einem ausgeglühten und gewogenen Platinschälchen ein und trocknet bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht.

d) Asche. Den Trockenrückstand verascht man.

e) Prüfung nach dem Arzneibuch IV. Diese wird bei denen, welche offizinell sind, ausgeführt.

[1]) Dem Empl. saponatum wird, um die Farbe des Arzneibuches zu erzielen, Wasser besonders zugesetzt.

Die spezifischen Gewichte und Trockenrückstände resp. die bisher erhaltenen Grenzwerte, ebenso die Identitätsreaktionen finden sich vereinigt im I. Dezennium der Helfenberger Annalen von E. Dieterich, und zwar S. 334—346 und 275—301. Eine spezielle Methode ist für Kolafluidextrakt und Hydrastisfluidextrakt nötig.

Extractum Colae fluidum aus ungerösteten Nüssen.
(Nach K. Dieterich.)

a) Gesamtalkaloid. 20 g des Kolafluidextraktes dampft man bis zur Sirupkonsistenz oder so lange ein, bis aller Alkohol entfernt ist, und verreibt den Rückstand mit 10 g oder so viel ungelöschtem Kalk, daß eine krümelige Masse entsteht, die sich quantitativ in den Soxhlet, resp. die hierzu nötige Patrone überführen läßt. Man extrahiert mit Chloroform $^3/_4$ Stunde — jedenfalls nur so lange, als die Chloroformlösung klar abläuft —, spült mit Chloroform nach und bringt die Lösung nicht gänzlich, sondern nur annähernd zur Trockne. Diesen Rückstand nimmt man unter sehr schwachem Erwärmen mit 20 ccm Normalsalzsäure auf und filtriert unter sorgfältigem Nachwaschen des Filters und des Kölbchens, in dem die Lösung vorgenommen wurde, in einen Scheidetrichter von 100 ccm Fassungsvermögen. Den Inhalt dieses Scheidetrichters macht man stark ammoniakalisch, läßt eine Viertelstunde unter öfterem Schütteln stehen und schüttelt nun dreimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Die Chloroformlösung verdunstet man — am besten im Erlenmeyer oder einer Krystallisierschale (letztere ist dann zur Vermeidung des Überkriechens in eine Schale mit kochendem Wasser, nicht direkt auf den Dampf zu setzen) — und trocknet das Koffein bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 5 erhält man die Prozente an „Gesamtalkaloid".

b) Freies und gebundenes Alkaloid. 20 g des Kolafluidextraktes dampft man zur Sirupdicke ein, bis aller Alkohol entfernt ist, und verreibt den Rückstand mit so viel gereinigtem Sandpulver, daß eine krümelige Masse entsteht, die sich quantitativ in den Soxhlet, resp. die hierzu nötige Patrone überführen läßt.

Man extrahiert nun 2 Stunden mit Chloroform und verdunstet die Chloroformlösnng. Den gefärbten Rückstand nimmt man im Kölbchen unter gelindem Erwärmen mit 20 ccm Normalsalzsäure auf und spült die Lösung auf ein Filter, wäscht Kolben und Filter nach und bringt die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt. Man macht nun stark ammoniakalisch und schüttelt dreimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Die Chloroformlösung verdunstet man, wie oben unter „Bestimmung des Gesamtalkaloids" angegeben, und trocknet bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 5 erhält man die Prozente

an „freiem Koffein“. Durch Subtraktion des freien Koffeins vom Gesamtalkaloid erhält man das „gebundene Koffein“.

Die Reinigung des Koffeins ist überhaupt nur mit Säure deshalb möglich, weil manche Fluidextrakte Glyzerin enthalten, von welchem das Koffein nur durch Säure und nicht durch Wasser oder Alkohol getrennt werden kann.

c) Asche
d) Spezifisches Gewicht
e) Trockenrückstand bei 100° C. } nach bekannter Methode.

f) Identifizierung. Die Identifizierung des Kolafluidextraktes bewerkstelligt man entweder aus dem erhaltenen Alkaloidrückstand oder aus dem Extrakt selbst. Entweder identifiziert man die aus dem Extrakt nach obiger Methode erhaltenen Alkaloidrückstände durch die Purpurfärbung mit Chlorwasser und Ammoniak, wobei bekanntlich Amalinsäure = Tetramethylalloxanthin gebildet wird, oder man dampft 20 g Extrakt ein, reibt mit Ammoniak an und schüttelt mit Äther aus. Der verdunstete Äther hinterläßt einen allerdings unreinen Rückstand, der aber auch die Amalinsäurereaktion mit obigen Reagentien zeigt.

Grenzwerte:	Gesamtkoffein:	0,95—1,5 Proz.
	Freies Koffein:	0,110—0,810 -
	Gebundenes Koffein:	0,03—1,019 -
	Spez. Gew. bei 15° C.	0,974—0,976
	Trockenrückstand:	14,0—17,0 Proz.
	Asche:	1,04—1,42 -

Anforderungen: Soll aus den wirksameren ungebrannten Nüssen hergestellt sein, was sich aus obigen Zahlen ergibt.

Extractum Hydrastis canad. fluidum — Hydrastisfluidextrakt.

a) Alkaloidbestimmung (nach Beckurts). Man versetzt zur Bestimmung des Hydrastins 10 ccm des Fluidextraktes mit 20 ccm Bleiessig und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. 50 ccm des Filtrates werden mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, wieder mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und filtriert. 50 ccm Filtrat = 2,5 ccm Fluidextrakt werden auf dem Wasserbade vom Weingeiste befreit, der Rückstand wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Von den vereinigten ätherischen Ausschüttelungen wird der Äther abdestilliert, der Rückstand mit 5 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure aufgenommen, einige Minuten erwärmt, filtriert und das Filter mit Wasser nachgewaschen. Im Filtrat wird die überschüssige Säure mit $^1/_{100}$ N.-Alkali und mit Cochenillelösung zurücktitriert. (Die

angew. 5 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure sind = 50 ccm $^1/_{100}$ N.-HCl zu setzen.) 1 ccm $^1/_{100}$ N.-Salzsäure = 0,00383 Hydrastin.

Grenzwerte: 1,5—2,5 Proz. Hydrastin.

b) Alkaloidbestimmung nach dem D. A. IV. Dasselbe verlangt mindestens 2 Proz. Alkaloid.

Extracta spissa et sicca — Dicke und trockene Extrakte.

Die allgemeine Methode, diese Extrakte zu untersuchen, ist nach E. Dieterich folgende:

a) Identitätsreaktionen. Siehe Helfenberger Annalen 1891, Seite 50—80.

b) Verlust bei 100° C. 2 g trocknet man in einem ausgeglühten und gewogenen Schälchen aus Platin bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

c) Asche. Das getrocknete Extrakt verascht man.

d) Prüfung nach dem Arzneibuch IV. Man führt diese bei denen, welche offizinell sind, aus.

Sämtliche Grenzwerte ersehe man aus: E. Dieterich, I. Dezennium der Helfenberger Annalen S. 302—333.

Sämtliche Identitätsreaktionen: I. Dezennium der Helfenberger Annalen S. 270—333.

Spezielle Methoden wendet man an für die narkotischen Extrakte: ***Extractum Aconiti, Belladonnae, Hyoscyami, Strychni*** (nach E. Dieterich).

a) Identitätsreaktionen. Siehe Helfenberger Annalen 1891, Seite 50—80.

b) Alkaloidbestimmung. Von der „dicken" Form des Akonit-, Belladonna- und Bilsenkrautextraktes löst man 2 g in 3 ccm destilliertem Wasser, von der „trockenen" reibt man 2 g mit 4 ccm Wasser an. Bei Brechnußextrakt löst man 1 g in 3 ccm Wasser. Die Lösung mischt man, ohne stark zu drücken, mit 10 g grobgepulvertem reinen Calciumoxyd (Ca O aus Marmor), füllt die krümelige Mischung sofort in den Barthelschen Extraktionsapparat und extrahiert sofort $^3/_4$—1 Stunde mit Äther. Will man den Soxhletschen oder einen ähnlichen Apparat benutzen, so hat man das Gemisch sofort in eine entsprechende Hülse zu füllen und sofort zu extrahieren. Vorher bringt man aber unter die Patrone einen dichten, mindestens 2 cm hohen Wattepfropfen. Nachdem die Extraktion beendet ist, bringt man den Auszug in eine tiefe Porzellanschale von 10—12 cm Durchmesser, spült das Extraktionskölbchen mit einigen Tropfen Alkohol und etwas Äther nach und läßt den Äther, nachdem man noch 3—5 Tropfen Wasser hinzugesetzt hat, auf dem Wasserbade verdunsten. Den Rückstand löst

man in möglichst wenig (etwa 0,5—1 ccm) Alkohol und setzt der Lösung 2—3 ccm Wasser hinzu. Nachdem man die Mischung dann noch mit 1—2 Tropfen Hämatoxylinlösung (1 : 100 Alkohol) versetzt hat, titriert man mit $^1/_{100}$ N.- bezw. bei Extractum Strychni mit $^1/_{20}$ N.-Schwefelsäure.

Wegen der Alkalität des Glases ist eine Titration in Glasgefäßen zu vermeiden.

Es entsprechen 1 ccm $^1/_{100}$ N.-H_2SO_4 = 0,00289 Atropin,
= 0,00289 Hyoscyamin,
= 0,00533 Akonitin;
1 ccm $^1/_{20}$ N.-H_2SO_4 = 0,0182 Strychnin u. Brucin (zu gleichen Teilen).

Grenzwerte: siehe E. Dieterich, I. Dezennium der Hlfbg. Annalen, Seite 311, 314, 315, 326, 331, 332.

c) Alkaloidbestimmung nach dem D. A. IV bei Extr. Belladonnae, Hyoscyami und Strychni. Dasselbe verlangt bei Extr. Belladonnae mindestens 1,52 Proz., bei Extr. Hyoscyami mindestens 0,76 Proz., bei Extr. Strychni mindestens 17,47 Proz.

Extractum Opii — Opiumextrakt (nach E. Dieterich).

a) Alkaloidbestimmung. Man löst 3 g in 40 g Wasser, vermischt, aber unter Vermeidung unnötigen Schüttelns, mit 2 ccm Normal-Ammoniak und filtriert sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 30 g des Filtrats = 2,0 Opiumextrakt behandelt man weiter, wie unter Opium (siehe Drogen) angegeben wurde.

Die gefundene Morphinzahl entspricht 2,0 Opiumextrakt und gibt mit 30 multipliziert die Morphinprozente des respektiven Opiums.

b) Alkaloidbesimmung nach dem D. A. IV. Dasselbe verlangt 17,11—19,97 Proz. Morphin.

c) Identitätsnachweis. Siehe allgemeine Methode.

d) Verlust bei 100° C.

e) Asche.

Grenzwerte: siehe I. Dezennium S. 328.

Extractum Ferri pomati — Apfelsaures Eisenextrakt.

a) Aschebestimmung. 2 g Extrakt verascht man in einem Tiegel, glüht bis konstantes Gewicht eingetreten ist, und wägt.

b) Verlust bei 100° C.

c) Eisenbestimmung (nach K. Dieterich). Man löst die Asche in 5—10 ccm Salzsäure, kocht mit einigen Tropfen Salpetersäure und verdünnt auf 100 ccm. Die Lösung filtriert man durch ein trockenes Filter. 50 ccm des Filtrats versetzt man mit Ammoniak in geringem Überschuß und erhitzt die Mischung so lange, bis sich alles Eisen abgeschie-

den hat. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt nach dem Erkalten. Das Gewicht des gefundenen Eisenoxyds mit 0,7 multipliziert ergibt das Eisen.

Oder man berechnet nach dem Ansatz:

$$160\ Fe_2O_3 : 112\ Fe_2 = \text{gef. Menge } Fe_2O_3 : x$$

Grenzwerte: Verlust bei 100° C.: 20—30 Proz.
Asche: 9—25 -
Fe: 6— 7 -

Extrakte mit mehr als 7,5 Proz. Fe sind unhaltbar.

d) Eisenbestimmung nach dem D. A. IV. Dasselbe verlangt mindestens 5,04 Proz. Fe.

Tincturae — Tinkturen.

Die allgemeine Methode, nach der man Tinkturen untersucht, ist folgende:

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

b) Trockenrückstand bei 100° C. 10 g dampft man in einem gewogenen Porzellanschälchen ein und trocknet bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht.

c) Säurezahl (nach K. Dieterich). 1 g Tinktur vermischt man mit 200 ccm 90-proz. Spiritus und titriert mit alkoholischer $^1/_{10}$ N.-Kali-lauge und Phenolphthalein bis zur Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm KOH mit 5,616 multipliziert ergibt die Säurezahl.

d) Verseifungszahl (nach K. Dieterich). 3 g der betreffenden Tinktur versetzt man mit 20 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge, kocht offen eine Stunde auf dem Dampfbad und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit 500 ccm Wasser auf und titriert mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Phenolphtalein zurück. Bei stark gefärbten Lösungen verdünnt man auf 1 Liter.

Eine Filtration ist nicht vorzunehmen.

Die Anzahl der gebundenen ccm KOH mit 28,08 multipliziert gibt die Verseifungszahl.

Man berechnet auf 3 g, nicht auf 1 g.

e) Prüfung nach dem D. A. IV. Man führt dieselbe bei denen, welche offizinell sind, aus.

Die für die Beurteilung der Tinkturen sehr brauchbare Kapillaranalyse von Kunz-Krause kann nur erwähnt werden, da es bisher nicht gelungen ist, farbige Reproduktionen der Bänder herzustellen.

Grenzwerte.

No.	Tinctura	Säurezahlen nach K. Dieterich	Verseifungszahlen nach K. Dieterich	Trockenrückstand Proz.
1	Absinthii D. A. IV	8·40— 8·96	28·00— 68·10	2·22— 3·21
2	Aconiti D. A. IV	3·36— 3·62	43·31— 46·39	1·45— 3·12
3	Aloës D. A. IV	25·40—25·67	117·60—162·00	8·60—15·87
4	- composita D. A. IV . .	5·32— 8·40	43·40— 65·80	2·30— 3·80
5	amara D. A. IV	6·72— 7·00	56·00— 58·80	3·96— 5·81
6	Arnicae D. A. IV	8·96— 9·52	26·00— 37·80	1·05— 2·24
7	- duplex	9·80—12·23	36·40— 61·60	2·25— 4·31
8	aromatica D. A. IV	3·64— 6·72	19·60— 32·20	1·56— 2·15
9	Asae foetidae Ph. G. II . . .	7·00— 9·52	46·20— 50·00	6·54—10·32
10	Aurantii D. A. IV	9·24—10·36	82·60—104·30	6·52— 8·26
11	Benzoës officin. D. A. IV . .	31·63—33·04	129·20—135·80	13·48—16·93
12	- venalis	19·88—25·48	70·00—128·60	10·18—15·87
13	Cannabis indicae Ph. G. II . .	5·18— 5·46	21·00— 28·00	3·45— 4·82
14	Cantharidum D. A. IV	4·48— 6·16	18·40— 23·80	1·15— 2·85
15	Capsici D. A. IV	5·32— 5·88	18·20— 22·40	1·02— 1·87
16	Cascarillae Ph. G. I	4·48— 6·16	16·80— 32·80	1·37— 2·24
17	Catechu D. A. IV	22·12—22·68	79·80— 82·00	7·31—11·52
18	Chinae D. A. IV	9·24—11·76	72·80— 81·20	4·59— 6·90
19	- composita D. A. IV .	9·52—10·92	57·40— 72·80	4·46— 6·91
20	Chinoidini	30·24—31·08	89·60— 95·20	8·88—12·01
21	Cinnamomi Ceylanici	5·74— 6·14	35·00— 36·40	1·56— 1·87
22	- D. A. IV	4·20— 4·76	18·20— 23·80	1·62— 2·47
23	Colchici D. A. IV	3·92— 4·48	15·40— 26·60	1·07— 2·06
24	Colocynthidis D. A. IV . . .	3·36— 4·00	18·20— 20·00	1·60— 2·65
25	Digitalis D. A. IV	7·28—10·33	28·00— 44·80	1·93— 3·24
26	- aetherea Ph. G. I . .	4·76— 7·56	26·60— 33·30	1·38— 2·16
27	Euphorbii Ph. G. I	4·06— 6·16	22·40— 30·80	4·30— 4·90
28	Ferri acetici Rademacheri . .	71·68—86·80	190·80—238·00	—
29	- chlorati aetherea D. A. IV	7·00— 7·56	95·20—100·80	—
30	- composita	3·36— 5·88	8·40— 26·60	15·50—18·50
31	- pomata D. A. IV . . .	17·64—18·48	95·20—108·80	5·33— 7·90
32	fumalis	19·04—19·60	70·00— 72·00	—
33	- duplex	32·62—33·00	126·00—128·00	—
34	Gallarum D. A. IV	36·40—38·36	224·00—266·00	11·76—16·12
35	Galangae	6·58— 7·28	30·80— 36·40	2·03— 2·58
36	Gentianae D. A. IV	5·50— 7·56	56·00— 64·40	5·26— 8·36
37	Guajaci Ph. G. I	22·40—23·80	58·80— 63·00	12·81—16·91
38	- ammoniata	29·68—30·80	61·60— 63·00	15.33—15·41
39	Hellebori viridis Ph. G. I . .	5·32— 6·16	23·80— 28·00	1·75— 2·12
40	Ipecacuanhae Ph. G. II . . .	4·48— 5·18	21·00— 25·20	1·41— 1·98

No.	Tinctura	Säurezahlen nach K. Dieterich	Verseifungszahlen nach K. Dieterich	Trockenrückstand Proz.
41	Lobeliae D. A. IV	5·60— 5·88	26·60— 30·80	1·21— 1·91
42	Macidis Ph. G. I	4·76— 5·04	23·80— 26·60	1·46— 3·15
43	Myrrhae D. A. IV	5·88— 7·28	40·60— 71·40	4·11— 7·19
44	Opii benzoïca D. A. IV . . .	14·00—15·00	30·80— 47·60	6·35— 6·59
45	- crocata D. A. IV	14·00—17·08	58·80— 89·60	4·78— 6·92
46	- simplex D. A. IV	6·72—17·08	49·00— 65·80	4·00— 5·81
47	Pimpinellae D. A. IV	4·20— 6·16	38·50— 43·30	2·79— 4·41
48	Pini composita Ph. G. I . . .	8·68— 8·96	37·80— 47·60	3·24— 4·99
49	Ratanhiae D. A. IV	2·80— 5·88	72·80— 81·20	5·92— 7·14
50	Resinae Jalapae Ph. G. I . .	4·48— 5·88	50·40— 53·20	7·49— 8·67
51	Rhei aquosa D. A. IV	4·20— 6·16	19·60— 32·20	4·49— 5·50
52	- vinosa D. A. IV	8·96— 9·24	110·60—254·80	14·00—21·50
53	Scillae D. A. IV	6·58— 8·40	19·60— 21·00	8·15—14·21
54	- kalina Ph. G. I	3·92— 4·48	5·60— 7·00	1·51— 2·14
55	Secalis cornuti Ph. G. I . . .	4·20— 4·48	11·20— 15·40	0·86— 2·20
56	Spilanthis comp. Ph. G. I . .	9·80—12·32	43·40— 51·80	3·89— 5·13
57	Strophanthi D. A. IV	2·21— 3·92	12·60— 19·60	1·15— 2·05
58	Strychni D. A. IV	3·64— 6·16	14·00— 25·80	0·85— 1·58
59	Valerianae D. A. IV	2·52— 5·88	33·60— 51·80	3·82— 5·83
60	- aetherea D. A. IV .	4·48— 5·88	18·20— 25·20	1·06— 2·34
61	Vanillae Ph. G. I	8·40— 8·68	50·40— 58·80	3·85— 4·63
62	Veratri D. A. IV	3·92— 4·20	25·20— 32·20	1·35— 2·10
63	Zingiberis D. A. IV	2·80— 5·60	12·60— 21·00	0·73— 1·27

Für Tinct. Digitalis, Opii und Strychni machen sich folgende spezielle Bestimmungen nötig:

Tinct. Digitalis — Fingerhuttinktur.

Digitoxinbestimmung (nach C. C. Keller).

Man dampft 200 g Tinktur im Wasserbad auf ca. 20 g ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, verdünnt auf 222 g und verfährt, wie bei Folia Digitalis angegeben.

Grenzwerte: Digitoxingehalt: 0,013—0,039 Proz.

Tinctura Opii simplex und crocata — einfache und safranhaltige Opiumtinktur.

Morphingehalt (nach E. Dieterich).

50,0 Opiumtinktur (simplex oder crocata) dampft man in tarierter Schale auf dem Wasserbad auf 15,0 g ein, verdünnt mit Wasser bis zum Gewicht von 38,0 g, versetzt diese mit 2 ccm N.-Ammoniak, mischt durch einmaliges Schütteln und filtriert sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 32 g dieses Filtrates = 40 g Tinktur behandelt man nun weiter, wie unter Opium angegeben wurde. Das

Gewicht des Morphins mit 2,5 multipliziert ergibt den Morphingehalt der Tinktur nach Prozenten, mit 26,5 multipliziert erhalten wir die Morphinprozente des betreffenden Opiums.

Grenzwerte:	crocata:	simplex:
Spez. Gew. bei 15° C.	0,980— 0,984;	0,974— 0,978
S.-Z.:	14,0 —17,08;	6,72 —17,08
V.-Z.:	58,80 —89,60;	49,0 —65,80
Trockenrückstand:	4,78 — 6,92 Proz.;	4,0 — 5,81 Proz.
Alkaloid:	nicht unter 1 -	nicht unter 1 -

Anforderungen: Sollen obigen Grenzwerten und dem Arzneibuch IV entsprechen.

Tinctura Strychni — Brechnusstinktur.

a) Alkaloidbestimmung (nach E. Dieterich).

50 g dampft man in einer Porzellanschale zur Trockne. Den Rückstand behandelt man folgendermaßen: Man löst ihn in 3 ccm Wasser, die Lösung mischt man, ohne stark zu drücken, mit 10 g grobgepulvertem reinen Calciumoxyd (Ca O aus Marmor), füllt die krümelige Mischung sofort in den Barthelschen Extraktionsapparat und extrahiert sofort $^3/_4$—1 Stunde mit Äther. Will man den Soxhletschen oder einen ähnlichen Apparat benutzen, so hat man das Gemisch sofort in eine entsprechende Hülse zu füllen und sofort zu extrahieren. Vorher bringt man aber unter die Patrone einen dichten, mindestens 2 cm hohen Wattepfropfen. Nachdem die Extraktion beendet ist, bringt man den Auszug in eine tiefe Porzellanschale von 10—12 cm Durchmesser, spült das Extraktionskölbchen mit einigen Tropfen Alkohol und etwas Äther nach und läßt den Äther, nachdem man noch 3—5 Tropfen Wasser zugesetzt hat, auf dem Wasserbade verdunsten. Den Rückstand löst man in möglichst wenig (etwa 0,5—1 ccm) Alkohol und setzt der Lösung 2—3 ccm Wasser hinzu. Nachdem man die Mischung dann noch mit 1—2 Tropfen Hämatoxylinlösung (1 : 100 Alkohol) versetzt hat, titriert man mit $^1/_{20}$ N.-Schwefelsäure.

Wegen der Alkalität des Glases ist eine Titration in Glasgefäßen zu vermeiden.

1 ccm $^1/_{20}$ N.-Schwefelsäure entspricht 0,0182 g Alkaloid (Brucin und Strychnin zu gleichen Teilen).

Grenzwerte:

Spez. Gew. bei 15° C:	0,896— 0,909
S.-Z.:	3,64 — 6,16
V.-Z.:	14,0 —25,80
Trockenrückstand:	0,85 — 1,58 Proz.
Alkaloid:	0,17 — 0,32 -

b) Alkaloidbestimmung nach dem D. A. IV.

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. IV entsprechen.

Unguenta et Pastae — Salben und Pasten

(nach E. Dieterich).

Mikrometrische Messung.

Man befreit eine möglichst geringe Menge der zu untersuchenden Salbe mit Petroläther auf dem Objektträger vom Fett.

Die zurückbleibende Substanz bettet man in flüssiges Paraffin und verteilt durch gelindes Reiben mit dem Deckgläschen möglichst fein. Man bringt das Präparat unter ein Mikroskop und stellt die Maximalgröße der einzelnen Teilchen fest. Zum Messen bedient man sich eines Okularmikrometers 5 mm = 100 Teilstrichen bei 590-facher Vergrößerung. 1 Teilstrich = 0,00135 mm = 1,35 μ.

Bei ***Unguentum Hydrargyri cinereum*** bestimmt man außer der Maximalgröße der Quecksilberkugeln noch den

Quecksilbergehalt. Nach dem D.A.IV sollen 3 g graue Quecksilbersalbe nach Entfernung des Fettes durch Äther nahezu 1 g Quecksilber hinterlassen. Besser nimmt man etwas mehr, 5—10 g Salbe in Arbeit und übergießt dieselbe in einem kleinen gewogenen Becherglase (v. 100—150 ccm Inhalt) mit ungefähr 30 g Äther. Unter Umschwenken und eventuellem gelinden Erwärmen löst man das Fett, läßt recht gut absetzen und gießt die ätherische Fettlösung vorsichtig von dem Quecksilberschlamm ab. Man wiederholt diese Behandlung nochmals mit weniger Äther und gibt nach dem nochmaligen Abgießen 1—2 ccm Sol. Stanni chlorati hinzu. Durch gelindes Erwärmen findet ein schnelles und vollständiges Zusammenfließen der Quecksilberkügelchen stat. Nach dem Auswaschen des Zinnsalzes mit Wasser, dann mit etwas Alkohol und Äther kann man bei 30—40° C. trocknen oder auch das Becherglas mit einem sauberen Tuche auswischen und sofort zur Wägung bringen. Nach dieser Methode ist man sicher, das Quecksilber frei von jeglichen Verunreinigungen zu erhalten und die Bestimmung geht schnellstens zu erledigen.

Grenzwerte.

		Maximalgröße in μ
Unguentum:	Acidi borici D. A. IV	263·25
	- - concentratum	251·10
	- salicylici	206·55
	Bismuti subnitr. concentratum	87·75
	Cerussae D. A. IV	43·20

		Maximalgröße in μ
	Cerussae concentratum	37·80
	Chrysarobini concentratum	132·30
	Hydrargyri album D. A. IV	41·00
	- - concentratum	64·80
	- cinereum D. A. IV	25·65
	- - durum	20·25
	- rubrum	40·50
	- - concentratum	80·00
	Jodoformii concentratum	216·00
	Minii rubrum concentratum	60·00
	Resorcini concentratum	160·65
	sulfuratum	95·85
	- concentratum	76·95
	- compositum concentratum	128·25
	Tartari stibiati	67·20
	Wilkinsonii	103·95
	Zinci D. A. IV	33·75
	- concentratum	6·75
Pasta:	salicylica m. gelb. Vasel.	20·25
	- m. weißer Vasel.	43·20
	Zinci	36·45
	- mit Loretin	101·25

Diese Grenzen sollen gut verriebene Salben im allgemeinen nicht wesentlich überschreiten.

Mit diesen Methoden sind diejenigen für die galenischen Präparate und für die Drogen bei weitem nicht erschöpft. Bei dem beschränkten Platz haben jedoch nur die wichtigsten Methoden und die notwendigsten Momente zur Beurteilung Platz finden können.

Kautschuk und Kautschukwaren.

Von

Dr. Fritz Frank und **Dr. Eduard Marckwald** in Berlin.

A. Rohkautschuk und vulkanisierter Kautschuk.

Als Kautschuk bezeichnet man die festen Massen, die aus den Milchsäften verschiedener Pflanzen durch chemische oder mechanische Mittel gewonnen sind. Die Kautschuk liefernden Pflanzen gehören zumeist den Familien der Euphorbiaceen, Asklepiadeen und Apocynaceen an. Ihre Heimat befindet sich teils in Süd- und Zentralamerika, teils in Afrika, teils endlich in Hinterindien und auf den angrenzenden Inseln. Man kennt eine große Anzahl verschiedener Kautschuksorten, die nicht nur der Herkunft und dem Äußeren nach sich wesentlich voneinander unterscheiden, sondern die auch in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten mancherlei Abweichungen untereinander zeigen. Das allen Kautschukarten Gemeinsame und deren Wert Bedingende ist die Kautschuksubstanz. Diese, nach einem Vorschlage von Weber Polypren genannt, gehört chemisch in die Reihe der aliphatischen Terpene, ist also ein Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{16})\,x-$. Sie unterscheidet sich bei den Handelssorten verschiedener Provenienz wahrscheinlich durch die molekulare Struktur und den Grad der Polymerisation, wodurch die tatsächlich vorhandene Mannigfaltigkeit bei prozentisch gleicher Zusammensetzung erklärlich wird. Neben der verschiedenen Struktur und Größe des Moleküls wird die erhebliche Verschiedenheit der Rohkautschuksorten durch Fremdkörper bedingt, die entweder dem Milchsaft selbst entstammen oder, sei es aus Unkenntnis, sei es in betrügerischer Absicht, bei der Gewinnung hinzugefügt worden sind. Auch können solche Fremdkörper durch chemische Veränderungen, welche die Rohware beim Lagern und Transport erleidet, entstanden sein. Wenn im folgenden also schlechtweg von „dem Kautschuk“ die Rede ist, so darf nicht vergessen werden, daß unter diesem Namen eine ganze Reihe chemisch zwar nahe verwandter, aber keineswegs immer identischer Körper zusammengefaßt werden.

Die Erkennung und Bewertung der einzelnen Rohkautschuksorten, deren Preise sich oft um das Mehrfache voneinander unterscheiden, ist dem Fachmann durch mancherlei Merkmale ermöglicht, wie Farbe, Geruch, Elastizität, äußere Form u. s. w.[1]). Auf diese Hilfsmittel kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, zumal die auf solche Kennzeichen begründete Beurteilung der Rohprodukte nicht als analytische Methode zu bezeichnen ist.

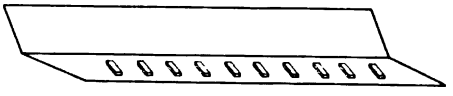
Jeder Rohkautschuk enthält, wie bereits erwähnt, in Mengen, die nicht nur für die verschiedenen Handelssorten, sondern selbst für verschiedene Muster derselben Varietät stark wechseln, einerseits Wasser, andererseits anorganische und organische Verunreinigungen (Sand, Steine, Lehm, Rinde, Blätter, wasserlösliche Substanzen etc.). Diese Verunreinigungen werden dem Kautschuk im Laufe der fabrikatorischen Reinigung zum größten Teil entzogen, und ihre Gesamtsumme pflegt als Wasch- oder Walzenverlust bezeichnet zu werden. Es hat absolut keinen Wert, an kleinen Mustern (einigen Grammen) einer Kautschukpartie den Wasser- oder Aschengehalt dieser letzteren mit den üblichen Hilfsmitteln des Laboratoriums bestimmen zu wollen, da die Verteilung der Verunreinigungen in einer bestimmten größeren Partie eine höchst unregelmäßige und die Herstellung eines zuverlässigen kleinen Durchschnittsmusters vollständig unmöglich ist. Will man den Waschverlust bestimmen, so muß man vielmehr von einem gewogenen Durchschnittsmuster von wenigstens 100—250 g ausgehen und dieses in ganz derselben Weise, wie es in der Technik geschieht, zwischen zwei kleinen Waschwalzen mit Wasser behandeln. Jeder gewaschene Rohkautschuk enthält neben der eigentlichen Kautschuksubstanz noch in wechselnder Menge organische sauerstoffhaltige Körper, deren Natur bisher noch wenig aufgeklärt ist. Es sind dies die sogenannten „Kautschukharze". Eine Kautschuksorte ist im allgemeinen um so wertvoller, je geringer der Gehalt an Kautschukharzen ist. Im Gegensatz zur eigentlichen Kautschuksubstanz sind die Kautschukharze in Alkohol und in Aceton löslich. Man bestimmt sie daher am einfachsten, indem man 5 g der in kleine Stücke zerschnittenen, gewaschenen und getrockneten Probe im Zuntzschen Extraktionsapparat bis zur Erschöpfung (3—4 Stunden lang) mit Aceton extrahiert. Die Probe wird am besten in eine möglichst dünne Platte ausgezogen, diese ganz oder in schmale Stücke geschnitten auf einem Batiststreifen ausgebreitet, ein zweites Stoffstück

[1]) Vergl. Henriques, Der Kautschuk und seine Quellen. Verlag von Steinkopf u. Springer, Dresden 1899.

Marckwald u. Frank, Herkommen und Chemie des Kautschuks. Verlag von Steinkopf u. Springer, Dresden 1904.

darüber gelegt und über einen Glasstab aufgerollt (Fig. 67). Wenn eine Laboratoriumswalze nicht zur Verfügung steht, so empfiehlt sich doch auf jeden Fall die Anwendung des Batiststreifens. Der ungelöst gebliebene Kautschuk wird vom anhaftenden Lösungsmittel durch Trocknen bei 60—80°, am besten im Wasserstoffstrome, befreit. Der Gewichtsverlust entspricht dem Harzgehalte. Guter Kautschuk haftet nach dem Trocknen nicht am Stoff.

Fig. 67.



Folgende kleine Tabelle enthält den durchschnittlichen Harzgehalt einiger (vorher gewaschener) wichtiger Kautschuksorten.

Parakautschuk (1,0—4,5) . . .	im	Mittel	2,0	Proz.
Ceara scraps	-	-	2,1	-
I Rio Sheet	-	-	8,3	-
Columbia	-	-	5,0	-
Congo	-	-	3,7	-
Lagos	-	-	4,5	
Sierra Leone (4,0—7,0) . . .	-	-	6,0	-
Kassai, rot	-	-	3,3	-
Java	-	-	4,0	-
Borneo	-	-	2,2	-
Ceylon	-	-	3,2	-
III Borneo	-	-	10,0	-

In der Technik werden dem Kautschuk die Harze nicht entzogen, sondern das harzhaltige Produkt wird direkt verarbeitet. Die Bestimmung des Harzgehaltes erfolgt also nur, um ein Maß für die relative Güte des gereinigten Materials zu erhalten. Sie wird bisher von den Fabrikanten — sehr mit Unrecht — nur selten vorgenommen.

Neben der Bestimmung des Harzes ist die Wasserbestimmung wichtig. Dieselbe wird am besten im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, wie unter Abschnitt C näher beschrieben, ausgeführt. Ebenso ist die Aschenbestimmung von Wert (Ausführung S. 335).

Für die Wertbestimmung von Rohkautschuk sind einige wertvolle Methoden zu nennen, welche ein sicheres Bild auch für den mit den Verhältnissen nicht vollauf vertrauten Chemiker geben, wenn sie auch nicht als absolut einwandsfreie Analysenmethoden gelten dürfen und für die Interpretation Erfahrung nötig ist. Die wichtigste dieser Arbeitsweisen stammt von Schneider (Gummi-Ztg. 1903, XVII, S. 874).

Wir wenden sie mit geringer Abänderung der Originalmitteilung in folgender Weise an: 2—4, jedenfalls in keinem Fall über 5 g des rohen oder gewaschenen Kautschukmusters werden in 30 ccm Chloroform aufquellen gelassen und dann allmählich weitere 270 ccm des gleichen Lösungsmittels unter Umrühren hinzugefügt. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der größte Teil des Kautschuks glatt in Lösung geht. Nur die mechanischen Verunreinigungen und einige in ihrer Zusammensetzung nicht genau bekannte, sauerstoffhaltige, kautschukartige Produkte bleiben ungelöst. Die letzteren befinden sich in stark aufgequollenem Zustand in der Lösung, so daß sie nicht immer mit Sicherheit als ungelöste Substanz erkannt werden können. Die Lösung bezw. Mischung wird durch feine Seidengaze vom Rückstand getrennt und der letztere sorgfältig gewaschen, getrocknet und zur Wägung gebracht. Das Filtrat oder ein gewogener bezw. gemessener Teil desselben wird auf 60° erwärmt und unter fortwährendem Umrühren Alkohol tropfenweise hinzugefügt, so daß die von jedem Tropfen bewirkte Fällung sich immer wieder auflöst. Sobald eine bleibende gelinde Trübung eingetreten ist, wird mit dem Alkoholzusatze aufgehört. Die anfänglich geringe Trübung ergibt nach kurzer Zeit eine reichliche, flockige Fällung. Das ausgefällte Produkt wird wieder auf feiner Seidengaze gesammelt, mit Alkohol gewaschen, schnell vom Filter abgenommen, im Wasserstoffstrom getrocknet und zur Wägung gebracht. Es stellt den technich wertvollsten Anteil des Gesamtkautschuks dar und wird nach Schneider als α-Kautschuk bezeichnet. Das Filtrat wird nunmehr mit etwa 500 ccm Alkohol versetzt, wodurch eine zweite Fällung, der β-Kautschuk, niedergeschlagen wird. Er wird in gleicher Weise wie vorher gesammelt und gewogen. Das nunmehr verbleibende Filtrat wird zur Trockne gedampft und der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei als unlöslich der γ-Kautschuk zurückbleibt, während die Harze zum großen Teil in Lösung gehen.

Der zuerst ausfallende α-Kautschuk ist der bei weitem zäheste und beste Anteil. Der β-Kautschuk ist weicher und der γ-Kautschuk in noch höherem Maße klebend und weich. Man kann daher aus dem Gehalt an α-Kautschuk, bezw. aus dem Verhältnis, in welchem die drei Sorten in der Rohware enthalten sind, einen Schluß auf den Wert derselben ziehen. Noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist, ob die mit Chloroform nur stark aufquellende, nicht aber lösliche Substanz, welche bei der angegebenen Ausführung der Schneiderschen Wertbestimmungsmethode als Nicht-Kautschuk ausgeschieden wird, in allen Fällen auch wirklich wertlos ist. Sie ist häufig von hoher Zähigkeit, so daß sie doch wohl nur dann als den Kautschuk verschlechternd angesehen werden darf, wenn sie in besonders großer Menge vorhanden ist. Im letzteren

Falle vermindert sie allerdings den Wert des gewaschenen Produktes, weil sie bei der Verarbeitung der Rohware auf den Waschwalzen schmierig wird. Diese Substanz ist stets sauerstoffhaltig und wird als ein Zersetzungsprodukt der eigentlichen Kautschuksubstanz angesehen.

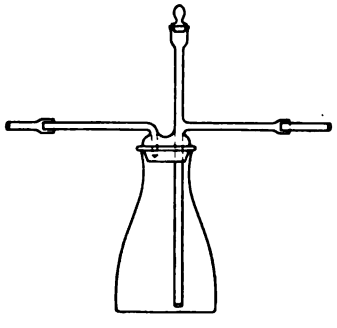
Eine ähnliche Methode hat Fendler (Gummi-Ztg. 1904, XIX, S. 41) vorgeschlagen. Aus der Arbeit Fendlers kommt für die wirkliche Wertbestimmung folgendes in Betracht: Etwa 3 g getrockneter Kautschuk werden in 97 g Benzol unter häufigem Umschütteln gelöst, durch Glaswolle abfiltriert und der Filterrückstand sorgfältig mit Benzol gewaschen. Dieser enthält, wie bei der Schneiderschen Methode, die nicht vollwertigen sauerstoffhaltigen Verbindungen und die mechanischen Verunreinigungen. Das Filtrat enthält die Kautschuksubstanz und das Kautschukharz. Es wird gewogen oder gemessen und ein aliquoter Teil desselben in die anderthalbfache Gewichtsmenge absoluten Alkohols unter Schütteln eingetragen. Das Ausfallende wird auf Glaswolle gesammelt, getrocknet und als Kautschuksubstanz zur Wägung gebracht. Diese Bestimmung kann nur dann einen Wert haben, wenn das Trocknen im Strom eines indifferenten Gases oder im Vakuum statthat. Ein Fehler derselben liegt auch darin, daß leicht etwas Kautschukharz bei der Fällung mit niedergerissen wird, und es ist daher erforderlich, den Alkohol und die Lösung vor dem Vermischen auf 50—60° zu erwärmen. Unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaßregeln kann diese Methode da empfohlen werden, wo es sich um die Erlangung von Vergleichswerten handelt.

Kautschuksubstanz als Nitrosit. Erwähnt werden muß auch noch eine Methode zur Bestimmung der Kautschuksubstanz in rohen oder gewaschenen Kautschuken, welche darauf beruht, das Kautschukterpen in ein Nitrosit überzuführen. Dieses Verfahren, das sich auf Forschungen von C. Harries (Ber. der Deutschen Chem. Ges. XXXVI, S. 1937) gründet, ist durch geringe Änderungen von Fendler (Gummi-Ztg. XVIII, 1904, S. 848) für den allgemeinen analytischen Gebrauch verwendbar gemacht worden. Nach den Arbeiten von Harries entsteht durch Einleiten von vollkommen trockenem Salpetrigsäuregas in eine wasserfreie, benzolische Lösung von Kautschuk ein Nitrosit von annähernd konstanter prozentischer Zusammensetzung, $C_{20}H_{30}N_6O_{14}$. Da es jedoch noch nicht mit hinreichender Sicherheit festgestellt ist, daß die Zusammensetzung in jedem Fall der genannten Formel entspricht, so ist die Methode nicht als einwandsfrei zu betrachten. Doch muß sie der Vollständigkeit wegen hier aufgeführt werden.

Ausführung der Methode: 1 g Kautschuk wird durch Fällen oder Extrahieren entharzt, im Wasserstoffstrom getrocknet, in 75 bis 100 ccm wasserfreien Benzols gelöst und von den suspendierten sauer-

stoffhaltigen Anteilen durch Filtration über Glaswolle oder Seidengaze getrennt. In die Lösung leitet man 2 Stunden lang einen flotten Strom von Salpetrigsäuregas ein, welches am einfachsten aus Stärke und Salpetersäure in bekannter Weise entwickelt und in einem Turm mit Phosphorsäure-Anhydrid oder glasiger Phosphorsäure in Stangen sorgfältig getrocknet wird. Das ausgeschiedene gelbe Nitrosit wird nach Beendigung der Reaktion noch eine Stunde lang im Benzol stehen gelassen, das Benzol abfiltriert und das Nitrosit mit Benzol oder Petroläther sorgfältig gewaschen. Da es gewöhnlich in dem Gefäß, in dem es sich gebildet hat, fest an der Wandung haften bleibt, so ist es meist leicht, das ganze Produkt in demselben zu behalten. Der event. dennoch auf das Filter gekommene Anteil wird nach dem Trocknen in das Glas gestäubt. Das Glas mit Substanz wird im Vakuumexsikkator oder bei 60° im Trockenschrank getrocknet und hiernach gewogen. Den trockenen Inhalt des Becherglases übergießt man mit 50 ccm Aceton, digeriert auf dem Wasserbade und filtriert die entstandene klare rotgelbe Lösung durch ein getrocknetes und gewogenes Filter von den mechanischen Verunreinigungen ab. Der event. verbleibende Rückstand wird mit dem Becherglase und Filter gewogen. Aus der Differenz zwischen der ersten und der jetzigen Wägung abzüglich des Filtergewichtes ergibt sich dann die Menge des gebildeten Nitrosits. Die Differenz zwischen ungelöstem Rückstand und Glas ist die Menge der mechanischen Verunreinigungen. Aus der gefundenen Menge Nitrosit wird der Gehalt der Probe an Kautschuksubstanz nach der folgenden Formel berechnet:

Fig. 68.



$$\frac{(C_{30}H_{30}N_6O_{14})}{2} : C_{10}H_{16} = \text{gef. Nitrosit} : x - \text{(Kautschuk)}$$

$$289 : 136 = \text{gef. Nitrosit} : x -.$$

Sehr empfehlenswert ist es, für die Einwirkung des Salpetrigsäuregases das von Weber (Fig. 68) angegebene Gefäß zu verwenden und zur besseren Ausnutzung des Gases 3—4 solcher Flaschen hintereinander zu schalten. Die Verbindungen zwischen den Gefäßen müssen Glasschliffe sein, die bei allen Gefäßen gleich bemessen sind, um die Reihenfolge verändern und so schnelle vollkommene Sättigung erreichen zu können.

Bisher ist die von Schneider empfohlene Methode noch immer die zuverlässigste, besonders wenn man noch die empfohlene

Vorsicht gebraucht, die in dem Chloroform nur suspendierten bezw. aufgequollenen, sauerstoffhaltigen Körper durch Filtration abzuscheiden, bevor man die eigentliche Kautschuksubstanz fällt.

Für die Bewertung von Rohkautschuksorten ist häufig auch die Bestimmung des Eiweißgehaltes von Wichtigkeit. Dies ist besonders dann der Fall, wenn es sich um die Lagerfähigkeit weicher Rohware, bezw. um Verbesserungen an solchen Kautschuken handelt, die durch den Eiweißgehalt leicht dem Verderben ausgesetzt sind. (Bei größerem Eiweiß- und Wassergehalte kann durch eintretende Fäulnis leicht eine vollkommene Entwertung des Kautschuks herbeigeführt werden.) Die in den gebräuchlichen Kautschuklösungsmitteln unlösliche Eiweißsubstanz findet sich, wenn eine der obigen Bestimmungsmethoden der Kautschuksubstanz angewendet wird, in den Anteilen, die bei der Filtration der ersten Mischung zurückbleiben. Sie kann in diesen Anteilen oder auch in der gewaschenen Probe selbst qualitativ durch die bekannten Reaktionen und quantitativ annähernd durch die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl bestimmt werden.

Der gereinigte Rohkautschuk ist eine amorphe, plastische Substanz vom spez. Gewicht 0,92—0,96, lichtgelber bis dunkelbrauner Farbe und großer Elastizität, die zwischen etwa + 4 und 50° C. sich ziemlich gleich bleibt. Bei niedrigerer Temperatur wird er hart, bei höherer weich und klebrig; in beiden Fällen wird der ursprüngliche Zustand nur sehr allmählich wieder erreicht. Frische Kautschukflächen haben die Fähigkeit, bei geringem Drucke aneinander zu kleben, so daß die vereinigten Stücke ein Ganzes bilden.

Der Kautschuk geht leicht mit Schwefel eine additionelle Verbindung ein. Das Reaktionsprodukt ist die für die Kautschuktechnik wichtigste Substanz, der geschwefelte, sogenannte ***vulkanisierte Kautschuk.*** Die Verfahren, die diese Reaktion bewirken, bezeichnet man als „Vulkanisation", und zwar werden Heiß- und Kaltvulkanisation unterschieden. Bei der Heißvulkanisation wird Kautschuk mit mehr oder weniger Schwefel gemischt, längere oder kürzere Zeit auf Temperaturen erhitzt, die für den gewünschten Zweck erprobt sind. Bei der Kaltvulkanisation wird der zu vulkanisierende Kautschuk durch eine dünne Lösung von Schwefelchlorür (S_2Cl_2) in der Kälte hindurchgeführt. Die bei der Reaktion entstehenden Substanzen sind Weichgummi, wenn sie relativ wenig chemisch gebundenen Schwefel enthalten. Dies ist der Fall, wenn sie nur kurze Zeit auf Temperaturen von 120—135° oder ganz kurze Zeit hindurch auf 170—180° erwärmt worden sind (Dunlop-Fahrradreifen). Dem Weichgummi ist die Feder- und Zugelastizität des Rohkautschuks in erhöhtem Maße eigen, aber nicht nur innerhalb der oben erwähnten Temperaturgrenzen, sondern von sehr niedrigen Wärme-

graden an bis zu Temperaturen (über 200°), bei denen die totale Zersetzung des Kautschukmoleküls beginnt. Die Fähigkeit, aneinander zu kleben und äußerer Formveränderung leicht nachzugeben, besitzt der Weichgummi nicht mehr.

Behandelt man Kautschuk längere Zeit mit viel überschüssigem Schwefel bei niederer (120—135°) oder höherer Temperatur (150—160°), so entsteht der Hartgummi (Ebonit), ein verhältnismäßig fester Körper, der keine Zug-, sondern nur noch eine gewisse Federelastizität besitzt. Während Rohkautschuk in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzolen, Petroläther, Benzin und ähnlichen Lösungsmitteln und Äther mehr oder weniger leicht löslich ist, ist die Löslichkeit seiner Schwefelverbindungen um so geringer, je höher der Vulkanisationsgrad ist. Der vulkanisierte Kautschuk wird überhaupt von chemischen Reagentien nur sehr schwer und meist nur unter völliger Zersetzung angegriffen.

Die chemische Analyse von reinem Weich- oder Hartgummi, von Gemischen also, die lediglich aus Schwefel und Kautschuk bestehen, beschränkt sich neben einer eventuellen Aschenbestimmung auf die Bestimmung des Gesamt- und des chemisch gebundenen Schwefels. Weich- oder Hartgummi enthält nämlich neben dem chemisch gebundenen stets wechselnde Mengen freien Schwefels. Da dieser letztere in Aceton sich völlig löst, so kann man ihn auf dieselbe Weise entfernen, wie es S. 318 für die sog. Kautschukharze beschrieben worden ist. Der Gewichtsverlust nach der Behandlung mit Aceton im Extraktionsapparat ergibt hier die Summe von Kautschukharzen und freiem Schwefel, die Differenz im Schwefelgehalt der ursprünglichen und der extrahierten Substanz den freien Schwefel allein. Hierbei muß aber bemerkt werden, daß in vielen Fällen der in Aceton lösliche Anteil des Kautschuks nach der Vulkanisation gestiegen ist. Über die Ausführung der Schwefelbestimmung selbst etc. s. den 3. Abschnitt.

Weichgummi enthält 2—10 Proz. Schwefel in chemischer Bindung, während beim Hartgummi der Gehalt an gebundenem Schwefel 25—34 Proz. beträgt. Es lassen sich indessen auch Zwischenglieder innerhalb dieser beiden Grenzen herstellen.

Das als zweites genannte Vulkanisationsverfahren vermittelst Schwefelchlorür geht, wie gesagt, in der Kälte vor sich. Bei demselben tritt Schwefel und Chlor mit dem Kautschukmolekül in chemische Bindung. Da diese Vereinigung momentan beim Zusammenbringen erfolgt und der dann entstandene kalt vulkanisierte Kautschuk späteren Formveränderungen nicht mehr zugänglich ist, so ist es nur möglich, fertiggeformte Gegenstände zu chlorosulfieren. Da ferner der flüssige Chlorschwefel hierbei nur die Oberflächenschichten anzugreifen, nicht aber tief einzudringen vermag, so können lediglich Gegenstände von

geringer Dicke nach diesem Verfahren vulkanisiert werden. Zu den kalt vulkanisierten Produkten gehört in erster Linie der sog. Patentgummi. Unter diesem Namen werden speziell Platten verstanden, die aus kompakten Blöcken auf mechanischem Wege geschnitten (nicht gewalzt) worden sind. Aber auch gewalzte Platten und wasserdichte Stoffe werden häufig kalt vulkanisiert. Charakteristisch für den Patentgummi war früher die feine, gleichmäßige Riefelung, die von der Einwirkung des Schneidemessers herrührte. Heute wird diese häufig auch künstlich durch Einpressen der gewalzten Platten in Gewebe erzielt. Eine weitere Art, Kautschuk zu vulkanisieren, ist unbekannt. Wenn sich oft Angaben darüber finden, daß auch Schwefelmetalle (Goldschwefel, Schwefelalkalien oder gar Schwefelblei) die Vulkanisation zu bewirken vermögen, so beruht das auf einem Irrtum. Lediglich der in diesen Verbindungen eventl. enthaltene freie Schwefel wirkt vulkanisierend, während die Sulfide selbst nur als Füll- oder Färbemittel anzusehen sind. Wahrscheinlich spielen die Sulfide, besonders Bleisulfid (vergl. C. O. Weber, Gummi-Ztg. 1905, XIX, 272), jedoch als Kontaktsubstanzen beim Vulkanisationsprozeß eine wichtige Rolle. In manchen Fällen (Mitteilung von C. O. Weber) sollen sie zur Einleitung der Vulkanisation unerläßlich sein.

B. Die für die Kautschukindustrie außer Kautschuk in Betracht kommenden Rohstoffe.

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt über den Rohkautschuk und seine Wertbestimmung das Nötige gesagt worden ist, soll in diesem Teil, bevor auf die eigentliche Analyse der Kautschukwaren, bezw. Mischungen eingegangen wird, noch über andere in der Kautschukindustrie verwendete Rohstoffe berichtet werden.

Die Kautschukwaren, die zu den verschiedensten Gebrauchszwecken in großen Mengen in den Handel gebracht werden, bestehen nur in den seltensten Fällen aus reinem vulkanisierten Kautschuk. In erster Linie waren es Rücksichten auf die verschiedenen Verwendungsarten, welche dazu führten, mannigfache Beimengungen anorganischer wie organischer Natur den Rohkautschuken bei der Verarbeitung zuzufügen. Dann aber trat ebensosehr das Bestreben hervor, durch derartige Fremdkörper Verbilligungen und zuweilen auch Täuschungen hervorzurufen.

(Es ist daher wichtig, bei der Beurteilung der analytischen Daten besonders darauf Rücksicht zu nehmen, zu welchem Zweck die Zusätze gemacht wurden, und festzustellen, ob diese Zusätze dem gewünschten Zwecke entsprechen oder doch indifferent sind, oder ob sie als direkte Schädlinge angesprochen werden müssen. Jedenfalls verändern die Bei-

mengungen den Wert und die Eigenschaften der Kautschukwaren in den weitesten Grenzen.)

Kaum eine Verbindung der anorganischen und organischen Chemie ist nicht bereits auf ihre Verwendbarkeit für die Zwecke der Kautschukfabrikation geprüft worden. Wenn auch der Gebrauch vieler wieder rasch verlassen wurde, so sind doch noch eine große Menge übrig geblieben, die sich teils häufig, teils vereinzelt in Kautschukwaren finden. Die wichtigsten sind:

Anorganische Füll- und Befestigungsstoffe:

Aluminium,	Schwerspat,	Kieselgur,
Eisen,	Goldschwefel,	Talite,
Zink,	Zinnober,	Floridaerde,
Messing,	Eisenoxyde,	Meerschaum,
Bleioxyd,	Ätzkalk,	Asbest,
Mennige,	Kreide,	Talkum,)
Bleiweiß,	Schwefelcalcium,	Ton (verschieden
Schwefelblei,	Gips, wasserfrei,	gefärbt),
Bleisulfat,	Gips, wasserhaltig,	Glimmer,
Bleichromat (Chrom-	Magnesia,	Glas,
gelb),	Magnesiumkarbonat,	Bimssteinpulver,
Zinkoxyd,	Magnesium-	Anorganische Farb-
Schwefelzink,	Aluminiumsilikate,	stoffe.
Lithopon,	(Infusorienerde,	

Organische Füllstoffe:

Faktis, weiß,	Ceresin,	Dextrin,
Faktis, braun,	Paraffin,	Kartoffelmehl,
Fette Öle,	Wachs,	Faserstoffe(Zellulose),
Lanolin,	Asphalt (Bitumen),	Altgummi,
Kolophonium,	Weichpech (Teer),	Regenerierter Gummi,
Weich- und Hartharze,	Kien- und Lampenruß,	Viskose,
Harzöle,	Stärke,	Organische Farbstoffe.

Da außerdem meist eine ganze Reihe dieser so verschiedenartigen und zum Teil selbst wieder kompliziert zusammengesetzten Substanzen gleichzeitige Verwendung bei der Herstellung eines Musters finden, so begreift es sich, daß für den Analytiker die Untersuchung der Kautschukwaren noch immer ein sehr schwieriges und wenig betretenes Feld bildet.

Faktis. Von den organischen Füllmitteln der Gummiwaren spielen die bedeutendste Rolle die sogenannten Kautschuksurrogate oder Faktices.

Man benutzt zwei Sorten von derartigen Surrogaten, den sogenannten weißen Faktis und den braunen, bezw. schwarzen.

Weißer Faktis. Die ersteren Sorten, von hellgelber bis fast weißer Farbe, sind lockere krümelige, elastische Massen, die beim Behandeln von fetten Ölen, vor allem von Rüböl und Cottonöl, mit Schwefelchlorür erhalten werden. Zu den besonders geschätzten französischen weißen Faktissorten wird vielfach Rizinusöl verwendet. Neuerdings kommen diese Produkte häufig in schön gefärbter Ware zur Verwendung. Für diesen letzteren Zweck werden die Öle, vor der Einwirkung von Schwefelchlorür, durch öllösliche organische Farbstoffe mehr oder weniger stark gefärbt. Solche Lösungen werden im Verhältnis 1 : 100 bis 1 : 300, je nach der Ausgiebigkeit des angewandten Farbstoffes, hergestellt. Der chemische Vorgang bei der Bildung fester Produkte der fraglichen Art aus fetten Ölen ist etwa der gleiche, wie bei der Vulkanisation des Kautschuks durch Schwefelchlorür. Es lagert sich Chlor und Schwefel direkt dem Öl-Molekül, resp. den in diesem vorhandenen ungesättigten Glyzeriden an. Die so gebildeten festen Produkte enthalten 6—8 Proz. Schwefel und äquivalente Mengen Chlor, was der absoluten Gewichtsmenge Schwefel annähernd gleichkommt. Soweit sie vollkommen mit Schwefelchlorür gesättigt sind, sind sie in den organischen Lösungsmitteln ohne Zersetzung nicht löslich. Behandelt man sie indessen mit alkoholischem Kali oder Natron in der Kälte oder Wärme, so verhalten sie sich genau wie die nicht chlorosulfierten Glyzeride und lösen sich unter Bildung von wasserlöslichen Seifen auf. Bei dieser Seifenbildung wird das Chlor fast quantitativ abgespalten, während der Schwefel unverändert an die Fettsäure gebunden bleibt. Wird daher aus dieser Seife die Faktissäure wieder abgespalten, so enthält letztere den gesamten Schwefel, der in dieser Fettsäure quantitativ bestimmt werden kann. Das Chlor ist überhaupt im Faktis äußerst labil. Auch beim heißen Vulkanisieren von Gummimischungen, die solche weißen Faktices enthalten, wird es zum größten Teil, wohl in Form von Salzsäure, abgespalten. Weißer Faktis wirkt daher in Mischungen, die für die heiße Vulkanisation bestimmt sind, stets schädlich. Werden derartige Mischungen, wie es leider häufig geschieht, z. B. für Stoffgummierungen verwendet, die heiß vulkanisiert werden sollen, so kann das abgespaltene Chlor eine Zerstörung des Stoffes herbeiführen, jedenfalls aber bewirkt es stets eine Lockerung des Gewebes.

Brauner Faktis. Im Gegensatz zu den beschriebenen Verbindungen enthalten die braunen und schwarzen Faktices kein Chlor. Sie werden durch Erhitzen von fetten Ölen — ursprünglichen oder oxydierten — mit Schwefel auf höhere Temperatur hergestellt, sind also, wie die weißen Faktices mit dem kaltvulkanisierten, mit dem heißvulkanisierten Kautschuk

vergleichbar. Sie kommen zumeist in Form von rot- bis gelbbraunen und schwarzen, ziemlich elastischen Platten oder Stücken, aber auch als gemahlenes Pulver in den Handel und zeigen einen stark wechselnden Schwefelgehalt. Neben Mustern mit 15—18 Proz. Schwefel kommen auch solche mit 4—6 Proz. vor. Auch diese sonst schwerlöslichen Körper lösen sich unter Bildung geschwefelter fettsaurer Salze in alkoholischem Alkali. Nicht alle im Handel befindlichen Faktices bestehen aber lediglich aus chlorosulfierten oder oxydierten fetten Ölen. Viele Sorten enthalten noch anorganische Bestandteile, andere wieder unverseifbare (Paraffinkohlenwasserstoffe) Öle und die meisten nicht sulfierte fette Öle.

Auf die Wertbestimmung der Faktis-Sorten ist ein großes Gewicht zu legen, weil ungenügend geschwefelte Produkte oder solche, welche aus schlecht gekochten Ölen durch spätere Schwefelung gemacht worden sind, beim Lagern der damit hergestellten Gummiwaren große Schädigungen hervorrufen können. Wichtig ist in erster Linie, daß die Faktices nicht schmierig, sondern krümelig sind. Von einem guten Faktis darf man verlangen, daß er nicht mehr wie 1 Proz. freien Schwefel enthält, daß sein Aschengehalt nicht über 3 Proz. liegt und daß er nicht mehr wie 5 Proz. Mineralöl enthält, es sei denn, daß dieser Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen genau bekannt oder angegeben ist. So weiß jeder Konsument genau, daß die als Para français bezeichnete gelbbraune Ware 15 bis 20 Proz. festes Paraffin enthält, und nimmt darauf bei der Verwendung Rücksicht. Der freie Schwefel, freies fettes Öl etc. und Mineralöl, bezw. Paraffinkohlenwasserstoffe werden zusammen durch Extraktion mit Aceton im Soxhlet- oder Zuntz-Extraktionsapparat bestimmt und zur Wägung gebracht. Die Mineralöle, bezw. die Paraffinkohlenwasserstoffe allein werden nach dem Verseifen in der üblichen Weise nach der Methode von Spitz u. Hönig bestimmt (vergl. Band III, S. 128). Die Bestimmung des gesamten Chlor- und Schwefelgehaltes im weißen und des Schwefels im braunen Faktis, ebenso wie die Bestimmungen des chemisch gebundenen Schwefels im Rückstand des Acetonextraktes werden in der gleichen Weise ausgeführt, wie dies bei der Kautschukanalyse ausführlich beschrieben wird (vergl. S. 336—340). Die Bestimmung nach Carius ist in keinem Fall anwendbar. Will man gleichzeitig Chlor und Schwefel in einer Probe bestimmen, so fügt man bei der Zersetzung der abgewogenen Proben im Schälchen oder Becherglase durch Salpetersäure gleich etwas Silbernitrat hinzu, wodurch die freiwerdende Salzsäure sogleich gebunden wird. Die Bestimmung der Asche wird in gewöhnlicher Weise, bezw. schneller nach der für die Aschenbestimmung in Kautschukwaren weiter unten S. 335 angegebenen Methode ausgeführt.

Zusammenstellung der Analyse.

a) Ausführung. 1. Extraktion von 2 g mit Aceton bis zur Erschöpfung:

In Lösung gehen: freier Schwefel, freie fette Öle, Mineralöl und Paraffinkohlenwasserstoffe, organ. Farbstoffe etc.

Ungelöst bleiben: Aschenbestandteile, Geschwefelte und chlorgeschwefelte fette Öle, Oxydierte fette Öle. } Ges. Substanz dient zur Bestimmung und qualit. Untersuchung der Asche und zur Schwefelbestimmung.

2. Im Ausgangsmaterial.

Bestimmung des ges. Schwefels,

Bestimmung der ges. Asche,

Bestimmung der Mineralöle nach Spitz und Hönig (S. 128).

b) Interpretation. Gehalt an Mineralölen und Paraffinkohlenwasserstoffen, Asche, gesamtem und gebundenem Schwefel ergibt sich direkt aus den analytischen Daten. Berechnet wird der freie Schwefel aus der Differenz des gesamten und des gebundenen Schwefels, das freie fette Öl aus der Differenz des gefällten Acetonextraktes minus der Summe aus Mineralöl und freiem Schwefel.

Andere organische Rohstoffe: Neben Faktis sind von anderen organischen Füllmitteln die wichtigsten: Asphalt, Teer, Pech, Mineralöl, Paraffin, Ceresin, Wachs, fette Öle ziemlich häufig, besonders bei Mischungen mit regeneriertem Kautschuk und Harzölen, selten Harz und Lanolin. Über die Untersuchung dieser Bestandteile ist das Nötige unter den betreffenden Abschnitten dieses Werkes zu finden. Für die verwandten Teere, Peche, Öle etc. ist die wichtigste Bedingung vollkommene Wasserfreiheit. Im einzelnen ist folgendes besonders bemerkenswert:

Asphalt. Der zu Gummimischungen verwendete Asphalt soll in jedem Fall ein reines Naturprodukt und aus dem Gestein durch Aussaigerung oder Extraktion gewonnen sein. Am geeignetsten sind diejenigen Bitumina, deren Erweichungspunkt nach der Methode von Krämer und Sarnow (vergl. Band II, S. 743 ff) nicht unter 30—35° C. liegt. Besonders wertvoll sind die selteneren Sorten, die um 50° C. erweichen und einen hohen Gehalt an chemisch gebundenem Schwefel aufweisen (Einzelheiten der Untersuchung s. Bd. III, S. 61). Zu bemerken ist, daß sich ein Teil des Asphaltes in Aceton löst.

Pech. Das in der Gummischuhfabrikation in großer Menge verwendete Steinkohlenteerpech wird gewöhnlich in den Gummifabriken selbst durch Einkochen von Teer dargestellt. Sein Erweichungspunkt liegt selten unter 52° C., und der Gehalt an koksartigen Bestandteilen

ist durch die Art des Kochens sehr hoch (15—35 Proz.). Da dieser Koks häufig hart ist, so ist nach Möglichkeit darauf zu halten, daß der Rohteer, welcher zur Darstellung des Peches verwendet wird, wenig Koks enthält, und daß seine Weiterbildung durch Vermeidung der Überhitzung der Kesselwände hintenangehalten wird. (Über die Bestimmung des Koksgehaltes s. Band. II, S. 730.) Bei der Untersuchungsmethode der Kautschukwaren kommt dieser Koke stets als Ruß mit in die Analysenberechnung und ist von diesem nicht zu trennen. Ebenso geht ein Teil des Teeres mit in das Acetonextrakt, da sich der Teer in diesem Lösungsmittel zum großen Teil löst. Eine genaue Pechbestimmung in Kautschukwaren ist deshalb nicht ausführbar.

Benzol und Solventnaphtha. Die Steinkohlenteerdestillate sind hervorragend gute Lösungsmittel für Kautschuk. Für die Verwendung bei der Gummifabrikation kommen nur sehr reine Produkte in Frage, weil sie in den damit dargestellten Waren keinen Geruch hinterlassen dürfen. Man muß an dieselben die höchsten Anforderungen auf Reinheit stellen. (Einzelheiten über die Untersuchungsmethoden s. Bd. II, S. 746 ff.) Die zweckdienlichsten Produkte der Steinkohlenteerdestillate sind die gut gewaschenen Benzol- und Xylolfraktionen. Die Xylolfraktion, welche als Solventnaphtha für die Kautschukindustrie im Handel ist, soll zu 95 Proz. bis 140° sieden. (Einzelnes Gummi-Ztg. 1903, XVII, S. 793.)

Schieferöl (Shale Oil). Das besonders in England mannigfach gebrauchte leichte Schieferöl soll für den vorliegenden Zweck keine über 140° siedenden Anteile haben. Der Siedebeginn kann um 80° ungefähr liegen. Es ist ein Produkt, welches Benzol, Paraffin und Naphthenkohlenwasserstoffe in bisher nicht bestimmten Anteilen enthält.

Benzin. Die für Lösezwecke bisher noch immer am meisten verwandte Flüssigkeit ist das Benzin aus Petroleum. Außer zum Lösen dient es zum Verdünnen des Schwefelchlorürs für die Zwecke der Kaltvulkanisation, ist hier etwas geringwertiger wie Benzol und steht hinter Schwefelkohlenstoff erheblich zurück. Bei Auswahl der Benzine ist sehr darauf zu achten, daß sie weder zu niedrig noch zu hoch sieden. Im ersteren Fall erleidet man durch die zu große Flüchtigkeit unverhältnismäßige Verluste; auch ist die Lösefähigkeit der niedrig siedenden Anteile für Kautschuk eine geringere, was für die Herstellung wasserdichter Stoffe und nahtloser Kautschukwaren von Belang ist. Ein zu hoher Siedepunkt hat aber noch viel schlimmere Folgen. Die höher siedenden Anteile erteilen den Stoffen einen unangenehmen, nur sehr schwer aus ihnen wieder zu entfernenden Geruch. Man wählt deshalb die zu 95 Proz. von 100—140° siedenden Anteile aus.

Regenerierter Kautschuk. Ein in größter Menge zur Verwendung kommendes Produkt ist der regenerierte Kautschuk. Seine Untersuchung

ist für die Bewertung der Kautschukwaren von größter Bedeutung, da seine äußeren Eigenschaften ein durchaus trügerisches Bild geben.

Festgestellt werden muß in erster Linie der Aschengehalt und die Menge und Art des in Aceton löslichen Anteiles. Auch der Faktis geht durch die meisten Regenerationsvorgänge zum großen Teil in eine in Aceton lösliche Form über. Freier Schwefel soll nicht oder doch nicht in erheblicher Menge vorhanden sein oder aber sein Gehalt genau angegeben werden, um ihn in Rechnung ziehen zu können. Ein nur durch Zusatz von viel Mineralöl, von Paraffinkohlenwasserstoffen oder Harzöl wieder plastisch gemachter Altgummi ist schon durch diese Zusätze minderwertig und wird es noch mehr dadurch, daß in solchen Waren stets auf den wirklichen Kautschukgehalt viel Asche kommt. Das spezifische Gewicht kann einen Anhalt, aber keine endgültige Wertbestimmung geben.

Die organischen Farbstoffe. In Frage kommen die Lackfarbstoffe und die wasserunlöslichen, aber in Öl, bezw. Kohlenwasserstoff löslichen Farbstoffe für kalt zu vulkanisierende Waren. Die Untersuchung derselben erstreckt sich auf den Aschengehalt, während ihre Identifizierung in das Gebiet der Farbenchemie fällt. Die zuverlässigsten Methoden sind die spektralanalytischen (siehe die Spezialwerke von Formânek, „Spektralanalytische Untersuchung der Farbstoffe“ und von Eder und Valenta, Wien, „Beiträge zur Photochemie, Spektralanalyse etc.“; vergl. auch Band II, S. 828 ff. und den Abschnitt „Organische Farbstoffe“ in Bd. III).

Die Stoffe, welche zur Gummierung und als Zwischenlagen zur Verwendung kommen, sollen frei von Appretur sein und die gefärbten keine Kupfersalze als Beizen enthalten. Es ist nötig, sie hierauf zu prüfen, weil beim Vorhandensein solcher Beizen die Gummierung, besonders bei längerem Lagern, Schaden nimmt.

Schwefel. Einer der wichtigsten Rohstoffe ist der Schwefel. Über seine Untersuchung s. Bd. I, S. 265 ff. Die hauptsächlichsten Anforderungen, die für die Kautschukfabrikation an denselben gestellt werden müssen, sind die vollkommene Freiheit von Feuchtigkeit und von Säure, sowie ein hoher Grad von Feinheit.

Schwefelchlorür. Um eine reguläre, kalte Vulkanisation zu erzielen, muß der verwendete Chlorschwefel möglichst rein sein. Ist Schwefelchlorid (SCl_2), oder, was dasselbe sagen will, ein Überschuß von Chlor in ihm vorhanden, so erhält man rissige, spröde (verbrannte) Oberflächen, während freier Schwefel, der sich in unreiner Ware oft in großen Mengen findet, ein baldiges Ausblühen und Grauwerden der Kautschukflächen bewirkt. Immerhin ist der letztere weniger gefährlich und kann ein überschüssiger Schwefelgehalt von 3—5 Proz. noch geduldet

werden. Die Analyse des Schwefelchlorürs wird nach Weber folgendermaßen ausgeführt:

Eine kleine, gut schließende Flasche mit Schwefelchlorür wird gewogen, dann 20—30 g daraus in eine etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllte Literflasche abgegossen und der Rest zurückgewogen. Die Literflasche wird nun mit aufgesetztem Stopfen so lange geschüttelt, bis keine öligen Tropfen mehr sichtbar sind, dann kurze Zeit auf dem kochenden Wasserbad erhitzt, nunmehr für jedes Gramm zersetztes Chlorür 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) hinzugefügt, tüchtig geschüttelt und erkalten gelassen. Hierauf füllt man zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Faltenfilter und bestimmt in einem aliquoten Teil das Chlor gewichts- oder maßanalytisch. Aus dem Chlorgehalt wird der Gehalt an S_2Cl_2 berechnet, ebenso ein etwaiger Überschuß an Schwefel oder Chlor (als SCl_2).

Goldschwefel. Das technische Schwefelantimon (Goldschwefel) enthält stets mehr oder weniger große Mengen freien Schwefels. Selbst reinster technischer Goldschwefel enthält ca. 8 Proz. Schwefel, dessen Bildung im Lauf seiner Herstellung nicht zu vermeiden ist. Außerdem verkaufen aber die Fabrikanten eine große Reihe von Sorten Goldschwefel, die sich durch die Menge des ihnen mechanisch beigefügten Schwefels (20, 30, 50 Proz. etc.) unterscheiden und deren Schwefelgehalt meist den Käufern garantiert wird. Zur Bestimmung des freien Schwefels extrahiert man eine im Exsikkator getrocknete, gewogene Probe im Soxhlet-Apparat mit Schwefelkohlenstoff, trocknet den Rückstand, wägt und bestimmt den Schwefel aus der Differenz. Das Verhältnis des an Antimon gebundenen Schwefels zum Metall wechselt in den Handelswaren sehr, wie folgende Analysen zeigen mögen.

	A	B	C	D	E	Reines Fabrikat von Henriques dargestellt	
SiO_2	2,85	—	0,60	1,56	—	—	—
$CaSO_4$	15,45	3,38	6,55	14,33	—	—	—
Freier S	17,10	8,55	11,06	24,00	40,06	8,10	8,80
Sb	44,03	61,28	53,54	41,53	40,30	58,24	58,84
an Sb gebundener S	19,97	27,57	27,91	18,30	19,09	33,47	32,36
— Sb_2S_5	16,54	21,84	43,18	13,64	20,45	66,66	58,14
= + Sb_2S_3 . . .	47,46	67,01	38,27	46,19	38,94	25,05	33,06

Die Ausführung der Analyse geschieht in folgender Weise: Es wird $^1/_2$ g der Probe mit konzentrierter Salpetersäure zweimal eingedampft und dann mit Soda-Salpeter geschmolzen. Die Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Weinsäure gelöst, zu 100 ccm aufgefüllt und im aliquoten Teile das Antimon als Schwefelantimon, der Schwefel als Baryumsulfat gefällt.

Der freie Schwefel wird durch Extraktion von 1—2 g Substanz mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlet-Apparat und Differenzwägung bestimmt. Bei den besseren Sorten entspricht die Durchschnittszusammensetzung des vom freien Schwefel befreiten Goldschwefels etwa der Formel Sb_2S_4.

Zinnober. Der Zinnober wird zur Herstellung des Zahngummis (Kautschukmasse für Zahnärzte) in einer Reihe von verschiedenen Nuancen verkauft, die alle, soweit es sich um reelle Waren handelt, aus reinem Zinnober bestehen, der nur z. T. mit kleinen Mengen wasserunlöslicher Anilinfarbe gefärbt ist. Durch Extraktion dieser Waren mit Äther bestimmt man den Gehalt an organischem Farbstoff. Die Entscheidung darüber, welches Farb-Individuum vorliegt, fällt ins Gebiet der Farbenchemie. Es scheinen meist Azofarbstoffe und Eosine zur Verwendung zu kommen.

Die Deckkraft der anorganischen Farbstoffe erkennt man am besten durch Anreiben derselben mit Öl auf einer reinen und trockenen Glasscheibe. Die erzielten Mischungen müssen voll gefärbt und nicht durchscheinend sein.

An die nicht erwähnten organischen und anorganischen Füll- und Hilfsmittel werden keine besonderen Anforderungen gestellt.

C. Die analytischen Methoden der Untersuchung von Kautschukwaren und ihre Ausführung im einzelnen.

Henriques war es, welcher zuerst die Kautschukanalyse mit den Hilfsmitteln logischer chemischer Erkenntnis angriff und ihr so Gestalt gab. Die grundlegenden und weiter die ausführenden Arbeiten finden sich in den Jahrgängen 1892—1900 der Chemiker- und Gummizeitung. Den analytischen Arbeiten von Henriques reihen sich in erster Linie die von C. O. Weber an.

Unter Berücksichtigung der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Eigenschaften des Kautschuks, der Befestigungs-, Füll- und Verbilligungsmittel ist aus den Arbeiten der genannten Forscher und einigen neueren die im folgenden beschriebene Methode entwickelt worden, die es ermöglicht, die Zusammensetzung einer Kautschukware mit ziemlicher Sicherheit festzustellen. Da die mannigfachen Zusätze meist unrein und von verschiedenartiger Beschaffenheit sind, ist es in der Regel allerdings nicht möglich, diese Zusätze ihrer Art nach vollkommen festzulegen. Es können vielmehr nur ihre einzelnen Komponenten auf analytischem Wege ermittelt werden. Ferner ist es bisher nur in wenigen Fällen angängig, aus der chemischen Analyse sichere Schlüsse auf die Herkunft des Rohkautschuks zu ziehen.

Die Ausführungsweise der vorbereitenden und einzelnen Arbeiten.

1. Herstellung eines Durchschnittsmusters. Bei der Fabrikation von Kautschukwaren wird zunächst der Rohkautschuk mit Schwefel und den übrigen Zusatzmitteln auf den sogenannten Mischwalzen zusammengeknetet. Diese Arbeitsweise macht es begreiflich, daß die technischen Artikel keineswegs immer ein in sich völlig homogenes Material darstellen. Soll die Analyse deshalb die durchschnittliche Zusammensetzung der Waren ergeben, so ist die sorgfältige Herstellung eines Durchschnittsmusters aus nicht zu kleinen Materialproben erste Bedingung. Für diese Zwecke führe man die letzteren, wenn irgend tunlich, in ein möglichst feines Pulver über. Dieses wird am sichersten dadurch erreicht, daß man das zu untersuchende Muster, unter Verwendung einer groben Eisenraspel, gut zerkleinert.

Bei Hartgummiartikeln und bei kompakten Weichgummiwaren gelingt das sehr leicht. Aber auch dünnere Weichgummiplatten, Röhren etc. bieten meist keine Schwierigkeiten, wenn man sie zu dickeren Rollen wickelt, fest zusammenbindet und nun in der Querrichtung raspelt. Lediglich unvulkanisierte Muster, sehr weiche Patentgummis, Kautschukstoffe und dergl. lassen sich nicht pulverisieren. Man knetet diese, wenn angängig, gut durch und schneidet alsdann Streifen in der Richtung der diagonalen und der Mittellinien heraus, die gut gemischt werden. Es ist von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden, für diese Zerkleinerung und für die Darstellung des Durchschnittsmusters kleine Mahl- oder Waschwalzen anzuwenden, um einmal von größeren Mengen einen gleichmäßigen Durchschnitt erzielen zu können und dieselben gleichzeitig zu zerreißen. Wir möchten diese Art der Darstellung des Durchschnittsmusters nicht empfehlen, weil, besonders bei den vulkanisierten Waren, durch das starke Arbeiten der Walzen eine Depolymerisation des Kautschuk-Moleküls Platz greifen kann, wodurch die Löslichkeitsverhältnisse und dadurch die Analysen-Resultate nachträglich beeinflußt werden können.

2. Das Trocknen der Durchschnittsprobe. Das Trocknen der Proben ist eine Operation, welche beim Gang der Analyse sich oft wiederholt und auf die besondere Sorgfalt verwendet werden muß. Am besten ist es, die Muster in Porzellanschiffchen abzuwägen, solche zu mehreren in ein weites Glasrohr zu bringen und im Wasserstoff oder Kohlensäurestrom bei einer Temperatur von 80—95° zu trocknen. Bei dieser Arbeitsweise ist keinerlei Zersetzung zu befürchten. Trocknet man im luftverdünnten Raum, so muß man die Vorsicht gebrauchen, vor dem Öffnen des Gefäßes ganz abkühlen zu lassen und anstatt Luft am besten

ein indifferentes Gas in dasselbe hineinzulassen. Letztere Arbeitsweise ermöglicht zwar die Anwendung einer niedrigen Temperatur, hat aber sonst mancherlei Nachteile. Die vielfach verwendete Trocknung im Leuchtgasstrome ist zwar sehr einfach und kann wohl für oberflächliche technische Untersuchungen herangezogen werden, in keinem Fall aber ist sie für eine genaue Analyse verwendbar, weil der Kautschuk in jedem Fall erhebliche Mengen der Kohlenwasserstoffe aus dem Gase zurückhält. Die Trocknung an der Luft im Trockenschrank bei 100 bis 105° C. endlich hat den Nachteil, daß die, besonders bei gefüllten vulkanisierten Waren leicht eintretende Oxydation des Kautschuks nicht vermieden werden kann. Wohl die meisten Differenzen, welche, besonders bei den wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiete, bei der Elementaranalyse erhalten wurden, sind auf eine ungeeignete Trocknung zurückzuführen.

3. Aschenbestimmung und qualitative Analyse der mineralischen Bestandteile. Der Aschengehalt wurde früher als wichtigste Konstante einer jeden Kautschukanalyse angesehen. Natürlich gibt er stets annähernde Werte für die Summe der vorhandenen anorganischen Bestandteile. Dennoch können sich immerhin Differenzen von mehreren Prozenten ergeben, da bei der Veraschung Karbonate und Sulfate mehr oder weniger weit zersetzt, Oxyde geschwefelt werden und flüchtige Metallverbindungen entweichen. Die trotzdem bei beschwerten Waren als erste Bestimmung stets auszuführende Veraschung kann daher nicht als absolut maßgebend angesehen werden; sie dient indessen einerseits zur Kontrolle der anorganischen Einzelbestimmungen, andererseits ist sie notwendig für die später zu besprechende Berechnung des Faktisgehalts nach Henriques. Zur Ausführung der Aschenbestimmung werden etwa 0,5 g der Durchschnittsprobe in einem flachen, außen unglasierten Porzellanschälchen von ca. 5 cm Durchmesser, unter Anwendung folgender Vorsichtsmaßregeln, erhitzt. Asbest- oder Blechscheiben werden mit runden Ausschnitten von 3—4 cm Durchmesser versehen, und in diese die Schale hineingesetzt. Es wird nun mit kleiner Flamme langsam der Kautschuk und die organische Substanz wegsublimiert, ohne daß das Abziehende Feuer fängt. Es gelingt so in den meisten Fällen, nur mit geringer Rußabscheidung, oder gänzlich ohne eine solche, die organische Substanz zu verjagen. Wird in gewöhnlicher Weise die Veraschung ausgeführt, so entsteht stets in größeren Mengen Ruß, welcher erst durch längeres Glühen zu entfernen ist. Durch die im letzteren Falle erforderliche höhere Temperatur wird die Genauigkeit der Aschenbestimmung herabgemindert und viel Zeit verloren. Bei sorgfältiger Ausführung dauert eine Aschenbestimmung nicht länger wie 10—20 Min. und erfordert nur mäßige Temperatur, bei der eine Zersetzung des Karbonats z. B. ausgeschlossen ist. Die Asche wird abgewogen und zur

Ausführung der qualitativen Untersuchung nach dem üblichen Analysengang benutzt.

Bei unbeschwerten Kautschukwaren ergibt die Aschenbestimmung den geauen Gehalt an mineralischen Verunreinigungen, die selbst bei gut gewaschenen Rohkautschuken mehrere Zehntel Prozente, ja bei einzelnen Sorten mehrere ganze Prozente zu betragen pflegen.

4. Quantitative Bestimmung des Gesamtschwefels und der mineralischen Einzelbestandteile (Zsch. f. angew. Chemie 1899, 802). Diese Bestimmungen sind gegen früher etwas vereinfacht und geben wir dieselben in den bei uns und anderswo üblichen Ausführungsformen an.

a) Ca. 1 g der zerkleinerten Durchschnittsprobe wird in einem kleinen Philippsbecher mit Ausguß abgewogen und sofort mit 15—20 ccm konzentrierter, reiner Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 übergossen. Nach kurzem Stehen wird der Becher, welcher mit einem durchlochten Uhrglas bedeckt ist, auf ein kaltes Wasserbad gesetzt und dieses langsam angewärmt. Die eintretende Reaktion ist in keinem Falle so stark, daß ein Spritzen stattfindet. Nach etwa einer Stunde ist die Reaktion vorüber. Die Mischung wird noch heiß in die bekannte, außen unglasierte Aschenschale von ca. 5 cm Durchmesser hineingegossen und auf dem Wasserbade abgedampft. Man beläßt den kleinen Glasstab, an dem man die Mischung aus dem Becher in die Schale gegossen hat, in der letzteren während der ganzen später folgenden Behandlung. Den Philippsbecher spült man mit konzentrierter oder rauchender Säure nach. Es ist empfehlenswert, nach Verjagung der angewendeten Salpetersäure den Schalenrückstand nochmals zweimal mit je 3 ccm rauchender Salpetersäure zu behandeln. Ist derselbe hiernach bis zu zähester Sirupkonsistenz eingedickt, so verrührt man ihn in der Wärme sorgfältig mit einem feinpulverigen Gemisch aus reiner Soda und Salpeter (i. V. 5 : 3) zu einem gleichmäßigen, anscheinend trockenen Pulver und überstreut dieses noch genügend mit dem Salzgemisch. Es folgt dann der zweite Teil der Operation, die Schmelze, die im Anfang sehr vorsichtig und unter ganz allmählicher Steigerung der Temperatur vorgenommen werden muß, um plötzliche Verpuffungen zu vermeiden. Man setzt hierzu das Schmelzschälchen etwa 5 cm über eine ganz kleine leuchtende Bunsenflamme, die dann langsam höher geschraubt wird, und überdeckt das erstere noch mit einem zweiten Schälchen derselben Form (Hohlseite nach unten). Vom Deckschälchen wischt man von Zeit zu Zeit das anfänglich destillierende Wasser ab, damit nicht etwa ein Tropfen zurückfällt und so eine plötzliche Reaktion herbeiführt. Tritt dennoch einmal eine Verpuffung ein, so bleiben weggeschleuderte Teilchen in der Deckschale, wo sie später für sich mit Soda-Salpeter geschmolzen werden. Unter normalen Verhältnissen aber schwärzt sich die Masse allmählich

an den Rändern und kann dann kräftiger geschmolzen werden, während in der Deckschale sich nur braune, schwefelfreie Destillationsprodukte festsetzen. Dauer der Schmelze, die man gegen Schluß, nach Abnahme der Deckschale, durch Rühren des mit der Tiegelzange gefaßten Glasstäbchens beschleunigt, $1^1/_2$—$2^1/_2$ Stunden.

Die Schälchen werden mit einer dünnen Innenglasur für diesen Zweck von der Firma Haldenwanger, Charlottenburg, besonders hergestellt. Zu empfehlen ist es, die Schmelze in den Schalen nicht ganz kalt werden zu lassen, sondern sie über ganz kleiner Flamme mäßig abzukühlen und noch warm mit siedendem Wasser die Krusten zur Lösung zu bringen. Nachdem die Schälchen einige Male ausgespritzt sind, pflegen sie rein zu sein, und es gelingt sehr leicht, die Alkalisulfate von den Karbonaten und Oxyden der Metalle und Erden zu trennen. Der nicht in Lösung gehende Schaleninhalt wird zu dem Zweck auf einem kleinen Filter gesammelt und solange mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr gibt.

Nur falls größere Mengen Kieselsäure vorhanden sind, worüber die qualitative Analyse der Asche bereits Auskunft gegeben hat, kann ein Teil derselben gelöst sein. Man dampft alsdann das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat zur Trockne, macht so die Kieselsäure in bekannter Weise unlöslich und filtriert ein zweites Mal. Im Filtrat befindet sich jetzt der gesamte Schwefel in Form von Schwefelsäure; er wird in üblicher Art als schwefelsaurer Baryt gefällt und bestimmt. Da ziemlich viel Nitrate zugegen sind, darf man nicht versäumen, das gefällte Baryumsulfat zur Entfernung von etwa mitgefallenem Baryumnitrat mit heißer Salzsäure auszuwaschen. Bei Hartgummiwaren oder bei Weichgummiwaren, die mit großen Mengen von Sulfaten beschwert sind, empfiehlt es sich, nur einen aliquoten Teil des Filtrates zur Schwefelbestimmung zu benutzen.

Auf den Filtern gesammelt hat man, wie bereits erwähnt, alle in den Kautschukwaren vorhandenen mineralischen Bestandteile in Form der Oxyde oder Karbonate, also in leicht löslichem Zustand[1]). Man wäscht die Filter daher direkt mit heißer verdünnter Salzsäure aus, wobei die Kieselsäure allein ungelöst zurückbleibt, und verwendet die salzsaure Lösung zur quantitativen Bestimmung der übrigen Metalloxyde nach den allgemein bekannten Methoden.

[1]) Sehr geringe Mengen Blei, Kalk und Antimon werden mitunter im alkalischen Filtrat der Schmelze gefunden. Ihre Vernachlässigung führt keine irgendwie ins Gewicht fallende Ungenauigkeit herbei, höchstens empfiehlt es sich, in der Mutterlauge von der S-Bestimmung in Lösung gegangenes Antimon mit H_2S zu fällen.

Einzig Quecksilberverbindungen würden bei dieser Art des Arbeitens verloren gehen. Da Zinnober in feineren roten Gummiwaren nicht selten vorkommt — so in fast allen Zahngummis, in dem hartgummiartigen Stabilit und in vielen anderen roten Gummiwaren —, so muß man hier die Schmelze vermeiden und die Quecksilberbestimmung in einer gesonderten Probe vornehmen. Diese zersetzt man lediglich durch Salpetersäure, unter schließlicher Beigabe von etwas Salzsäure, verdünnt nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure direkt mit Wasser, filtriert und fällt das Metall mit Schwefelwasserstoff.

b) Ein anderes bewährtes Verfahren zur Schwefelbestimmung ist das folgende: Die etwa 1 g betragende Kautschukprobe wird direkt in dem Aschenschälchen abgewogen und mit 2—3 ccm konzentrierter Salpetersäure 1 Stunde hindurch bei Zimmertemperatur unter dem Abzuge stehen gelassen. Hiernach wird das Schälchen auf das kalte Wasserbad gesetzt und das letztere langsam angeheizt. Eine starke Reaktion ist kaum zu befürchten und uns jedenfalls nicht ein einziges Mal vorgekommen. Ist die zunächst zugegebene Säure verjagt, so werden 5 ccm rauchender Salpetersäure hinzugegeben und, wie oben, weiter behandelt.

c) Erwähnt werden soll noch die Carius-Methode. Nach dieser werden 0,5 g bis maximal 1 g der Kautschukprobe in einem Wiegeröhrchen abgewogen und in ein Einschmelzrohr gebracht, das vorher mit 15 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen konzentrierter und rauchender Salpetersäure beschickt worden ist. Das zugeschmolzene Rohr wird durch ein Schutzrohr gesichert und nunmehr die Salpetersäure zur Kautschukprobe fließen gelassen. Bei vorsichtigem Experimentieren ist das Verfahren brauchbar. Bei sehr niedrig vulkanisierten und faktishaltigen Produkten können leicht erhebliche Explosionen auftreten. Das Rohr wird in der gleichen Weise weiter behandelt, wie dies bei der Carius-Methode üblich ist. Die nach beendetem Aufschluß aus dem Rohr gespülte Masse kann jedoch nicht direkt zur Schwefelsäurebestimmung verwendet werden, weil in ihr Metalle und Erden, soweit sie als Sulfate vorhanden waren, nicht aufgeschlossen sind und, soweit sie als Oxyde zugegen waren, in Lösung gingen oder in Sulfate übergeführt wurden. Die gesamte Menge wird daher im Schälchen zur Trockne gedampft und mit Soda-Pottasche-Gemisch in bekannter Weise durch Glühen aufgeschlossen. Die Schmelze wird behandelt wie die unter 4. a) erhaltene und dient zur Bestimmung der mineralischen Anteile und des Schwefels als Schwefelsäure.

d) Endlich soll noch auf das sogen. v. Koneksche Rapidverfahren hingewiesen werden, welches darauf beruht, daß die Kautschukprobe in einem Natriumsuperoxydzündsatz zersetzt wird. Die

genaue Beschreibung des Verfahrens würde zu weit führen und soll es genügen, auf die Arbeit von P. Alexander, Gummi-Ztg. 1904 (XVIII) S. 729 ff. zu verweisen, in der speziell auch die von Pennock und Morton angegebene titrimetrische Methode zur Bestimmung des Schwefels empfohlen und beschrieben wird.

5. Bestimmung von Chlor. Chlor ist in Kautschukwaren lediglich in organischer Bindung vorhanden. Zur quantitativen Chlorbestimmung wird die Substanz (1 g) vorsichtig mit Soda-Salpetergemisch verschmolzen. Ein Verlust an Halogen ist dabei nicht zu befürchten. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, filtriert, mit Salpetersäure angesäuert, mit einem Überschuß von Silbernitrat versetzt und nun entweder dieser Überschuß nach Volhard mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanlösung zurücktitriert oder aber das ausgefällte Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt. Man überzeuge sich vorher stets, daß das angewendete Soda-Salpetergemisch nicht nur chlor-, sondern auch chloratfrei ist, daß also eine Probe desselben auch nach längerem Schmelzen keine Chlorreaktion zeigt.

Aus der Chlorbestimmung kann folgendes gefolgert werden:

Bei unvulkanisierten Waren weist ein Chlorgehalt auf die Anwesenheit von weißem Faktis hin. Da dieser 6—8 Proz. Chlor enthält, läßt sich der ungefähre Faktisgehalt schon hier aus der gefundenen Chlormenge annähernd berechnen. Bei heiß vulkanisierten Waren deutet ein Chlorgehalt ebenfalls auf weißen Faktis, denn Chloride kommen in den Gummiwaren nicht vor. Wie aber bereits erwähnt, geht bei der Heißvulkanisation das meiste Chlor der Surrogate verloren, so daß die dann noch vorhandene Menge nicht auf die Größe des Faktisgehaltes schließen läßt. Bei kalt vulkanisierten, surrogatfreien Waren ergibt sich aus dem Chlorgehalt die Menge des chemisch gebundenen Chlorschwefels, da dieser sich, wie oben dargelegt ist, dem Kautschukmolekül glatt anaddiert. Sind zugleich in diesen Waren Surrogate nachgewiesen, so kann ein Teil des Chlors dem weißen Faktis angehören. In diesem Fall sind ebenfalls Chlor und Schwefel in etwa äquivalenter Menge vorhanden, während bei Anwesenheit von braunem Faktis wesentlich mehr Schwefel als Chlor vorhanden sein würde. In kalt vulkanisierten Mischungen von Kautschuk und weißem Faktis kann man aus dem Gehalt an mit Kautschuk verbundenem Schwefel annähernd den Chlorgehalt berechnen, der auf das Vulkanisierungsmittel entfällt. Der Rest des Gesamtchlorgehaltes gehört dem Faktis an.

6. An Metalle gebundener Schwefel. In anorganischer Bindung kann Schwefel vorhanden sein:

a) In Form von Sulfiden. Durch Auskochen der Substanz mit Salzsäure bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches werden diese zersetzt. Man filtriert hierauf, wäscht mit Wasser aus, trocknet,

wägt und bestimmt den Schwefel der so erhaltenen Substanz. Der Sulfidschwefel ergibt sich aus der Differenz vom Gesamtschwefel. Diese Bestimmung ist aber in vielen Fällen überflüssig. Bleisulfid, das sich häufig vorfindet, ist kaum je als solches den Mischungen zugefügt worden. Es entsteht vielmehr zumeist erst im Laufe der Vulkanisation aus Bleioxyden[1]), die für dunkle Gummiwaren häufige Verwendung finden. Den Schwefelgehalt von Goldschwefel (Schwefelantimon, das für rote Gummiwaren vielfach Verwendung findet) kann man aus dem Antimongehalte berechnen, unter der annähernd zutreffenden Annahme, daß der technische Goldschwefel die mittlere Zusammensetzung Sb_2S_4 zeigt (siehe S. 332). Quecksilber ist nur in Form von Zinnober HgS vorhanden. Aus einem eventl. ermittelten Quecksilbergehalte wird deshalb der Sulfidschwefel direkt berechnet.

b) In Form von Sulfaten. Von Sulfaten kommen eigentlich nur Baryum- und Calciumsulfat als Füllmittel von Kautschukwaren vor. Wurden Baryumverbindungen gefunden und erhält man beim Auskochen einer Probe der Substanz mit verdünnter Salzsäure keinen Baryt in Lösung, so ist dieser in Sulfatform vorhanden. Der zugehörige Schwefel läßt sich mithin aus dem Baryumgehalt berechnen. Die an Calcium gebundene Schwefelsäure bestimmt man durch vollständiges Auskochen einer gewogenen Probe mit Salzsäure und Fällen der Schwefelsäure im Filtrat als Baryumsulfat.

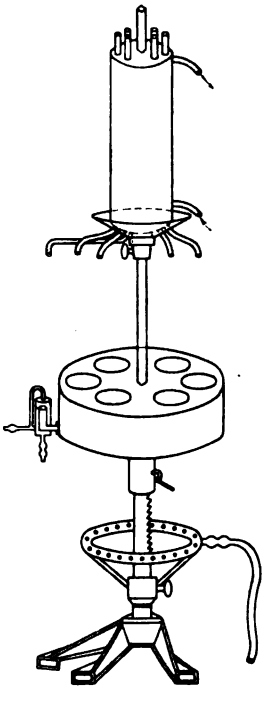
7. Kohlensäure. Zu den häufigsten Beschwerungen der Gummiwaren gehören Karbonate, vor allem Kreide, aber auch Blei-, Zink- und Magnesiumkarbonat. Da neben diesen auch die entsprechenden Oxyde zum Füllen verwendet werden, so muß eine direkte Kohlensäurebestimmung häufig ausgeführt werden. Man benutzt hierzu am besten den bekannten Geißlerschen Apparat, dessen Vorlagen mit wenig Schwefelsäure oder besser noch mit Glaswolle und Schwefelsäure beschickt sind. 1 g der Probe wird am besten mit verdünnter Phosphorsäure oder auch mit Salzsäure zersetzt und die Kohlensäure durch den Gewichtsverlust bestimmt. Da auf diese Weise aus Sulfiden (Bleisulfid, Goldschwefel etc.) Schwefelwasserstoff entweichen könnte, so wird die Substanz mit Kupfersulfatlösung überschichtet und der letzteren ca. 50-proz. Alkohol zugefügt, um so die Benetzung der Fläche zu erhöhen. Läßt man nunmehr die Säure einfließen, so wird der gesamte etwa entstehende Schwefelwasserstoff von der Kupferlösung gebunden. Die Resultate sind recht genaue, aber nur da, wo ein fein zerriebenes Kautschukmuster zur Verfügung steht. Bei unvulkanisierten Mustern und

[1]) Bleioxyd ist das einzige Metalloxyd, welches bei der Vulkanisationstemperatur in Sulfid übergeführt wird.

überall da, wo kein Pulver, sondern nur geschnittene Stückchen zur Analyse vorliegen, versagt die Methode, da die Säure nicht imstande ist, in das Innere der Stückchen, auch wenn sie noch so klein geschnitten sind, einzudringen. In diesem Fall wird nach dem von C. O. Weber (Chem.-Ztg. 1894, 1065) angegebenen Verfahren das Kautschukmuster zuerst durch Kochen mit Nitrobenzol vom Kautschuk ganz oder doch zum größten Teil befreit und nach dem Auswaschen, Trocknen und Wägen in einem aliquoten Teil der jetzt zergangenen und feinpulverig gewordenen Substanz nach der oben angegebenen Methode die Kohlensäure bestimmt.

8. Die Extraktion der Muster mit Lösungsmitteln. Eine der am häufigsten wiederkehrenden Arbeiten ist die Extraktion der Probe mit organischen Solventien. Die Ausführung geschieht bei Verwendung einheitlich siedender Lösungsmittel im Zuntzschen, sonst im gewöhnlichen Soxhlet-Extraktionsapparat. Als Siedegefäß dient am besten der weithalsige Erlenmeyer- (Philippsbecher) oder der Soxhlet-Kolben. Es werden zweckmäßig 6 solcher Apparate an einer Kühlerbatterie vereinigt, wie es die nebenstehende Skizze zeigt (Fig. 69).

Fig. 69.



Pulverig zerkleinertes Material wird in eine Soxhlet-Hülse gebracht, in schmalen Streifen geschnittenes auf Batist, wie auf S. 319 skizziert, ausgebreitet und der zusammengefaltete Stoff über einen Glasstab aufgerollt. Die Extraktionen dauern 4—8 Stunden und die Beendigung derselben wird durch Verdampfung einer kleinen Probe Flüssigkeit aus dem Extraktor kontrolliert. Das Lösungsmittel wird abgedampft, der Rückstand getrocknet und gewogen. Die Bestimmung kann durch Wägung des getrockneten Extraktionsrückstandes kontrolliert werden.

9. Die Behandlung des Musters mit alkoholischem Kali (Faktisbestimmung). Aus den beschriebenen Eigenschaften des Faktis ergibt sich, daß seine Bestimmung in der Gummiware, bezw. Mischung, durch Behandlung mit alkoholischem Kali erfolgen muß. Etwa 5 g des rohen oder bereits mit Aceton extrahierten Musters werden mit 25 ccm halbnormaler Alkalilauge 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wozu am besten gleichfalls ein Philippsbecher verwendet wird. Der von dem Lösungsmittel durch Abdestillieren getrennte Rückstand wird vollkommen

vom Alkohol befreit und mit siedendem Wasser bis zur Entfernung des Faktis behandelt. Der nicht mehr alkalisch reagierende Rückstand wird auf gewogenem Filter oder im gewogenen Gläschen getrocknet. Die Differenz zwischen den Wägungen vor und nach der Alkalibehandlung ist die für die Faktisbestimmung einzusetzende Zahl.

Wird zur Verseifung ein frisches Muster angewendet, so wird aus demselben bei dieser Behandlung alles entfernt, was verseifbar und als Seife, bezw. Salz in Wasser löslich ist, und die Summe aller verseifbaren Anteile wird als Faktisgruppe zur Wägung gebracht. (Es gehören hierhin der wirkliche Faktis, die oxydierten Öle, freie fette Öle, Harzsäure, bezw. Spaltungsprodukte der Harze und ein Teil des freien Schwefels.) Bei Verwendung eines vorher mit Aceton behandelten Musters sind die Anteile schon geschieden und man erhält in Lösung nur die Seifen des Faktis und des oxydierten Öles, da die anderen Anteile bereits in Aceton gelöst worden sind. In keinem Fall findet man also die Menge des wirklich verwendeten Faktis und muß daher besonders bei Anwendung der Verseifung auf das Rohmuster eine Berechnung des Faktisgehaltes eintreten lassen. Eine solche ist durch experimentelle Vergleiche von Henriques festgelegt und bei derselben alles Nötige berücksichtigt. Hierzu gehört auch die Einwirkung der Lauge und des Waschwassers auf die anorganischen Beschwerungsmittel. Es werden z. B. Goldschwefel, Zinkoxyd, Calciumsulfat dadurch verändert oder gelöst.

9 a) Faktis in unvulkanisierten Mischungen. Bei unvulkanisierten Mischungen greift das alkoholische Kali nur äußerlich an. Es muß daher der Behandlung mit Alkali eine Quellung, bezw. Lösung vorausgehen. Zu diesem Zweck verfährt man, wie folgt:

5 g der Substanz werden in einem Erlenmeyerkolben mit 25 ccm Benzol übergossen, 1 Stunde am Rückflußkühler im siedenden Wasserbade erhitzt und dann über Nacht stehen gelassen. Die Masse hat sich jetzt in einen dicken Kautschukleim verwandelt, der dem Angriff des Alkali kein Hindernis mehr entgegensetzt. Demgemäß wird sie am nächsten Morgen wieder erwärmt, 25 ccm alkoholisches $^1/_2$ N.-Alkali zugesetzt und 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Alsdann wird der Alkohol und das Benzol im Wasserbad völlig abdestilliert. Aus der zurückbleibenden Masse wird die gebildete Seife, wie üblich, durch Kochen und Kneten mit heißem Wasser ausgewaschen.

9 b) Modifikation der Faktisbestimmung. Bei aschereichen und faktisarmen Kautschukwaren birgt der vorher geschilderte Analysengang immerhin einige Unsicherheiten in sich. Einesteils ist die Gesamtabnahme durch Alkali eine verhältnismäßig so geringe, daß kleine Versuchsfehler übermäßig ins Gewicht fallen, andrerseits ergibt die Differenz

der Aschenbestimmung in der ursprünglichen und in der extrahierten Substanz nicht immer ganz zuverlässige Zahlen. Besonders ist dies der Fall, wenn Sulfate oder Sulfide zugegen sind. Alsdann wird ein Teil des auf diese fallenden Schwefels durch das Alkali gelöst und mithin fälschlich auf Rechnung des freien und des Faktisschwefels gesetzt. Um diese Fehlerquelle zu umgehen, empfiehlt es sich, bei aschereichen Waren stets folgende Vorbehandlung einzuschalten.

5 g Substanz werden mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, abfiltriert und die Operation so oft wiederholt, als noch anorganische Anteile in Lösung gehen. Schließlich wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Erst die so von der Hauptmenge der löslichen anorganischen Bestandteile befreite und getrocknete Substanz wird dann mit alkoholischem Alkali weiterbehandelt. In ihr ist jetzt der Gehalt an Surrogaten bedeutend angereichert und es ist nicht zu befürchten, daß die Alkalibehandlung den noch bleibenden Aschengehalt weiter modifiziert.

10. Bestimmung von Ruß, organischer, bisher nicht genannter Füllmittel etc. Zur Erkennung und Bestimmung von Ruß, Stärke, Mehl, Dextrin, Faserstoffen und der mineralischen Anteile ist es erforderlich, auch die Kautschuksubstanz in Lösung zu bringen. Dies kann geschehen durch ein Lösungsmittel, dessen Siedepunkt so hoch liegt, daß beim Erhitzen mit ihm das Kautschukmolekül zu löslichen Substanzen abgebaut wird. Weber hat für diesen Zweck das Nitrobenzol und Nitronaphthalin eingeführt. Wir verwenden mit Erfolg auch manchmal Anilin, bei dem die erforderliche Kochdauer zwar eine längere ist, aber schließlich eine dünnere und leicht filtrierbare Lösung entsteht. Bei dem Kochprozeß werden die unlöslichen Kohlenhydrate gleichzeitig in wasserlösliches Dextrin oder gar Zucker übergeführt. Die Methode hat mancherlei Mängel und wird nur selten ausgeführt. Sie liefert bei Schuhen und Weichgummiwaren häufig befriedigende Resultate. Gut vulkanisierten Parakautschuk auf diesem Wege vollkommen in Lösung zu bringen, gelang uns bisher in keinem Falle.

Ausführung. Das mit Aceton und alkoholischem Kali bereits behandelte Muster, oder besser das zerkleinerte Ausgangsmaterial, wird mit der 50-fachen Menge Nitrobenzol, Nitronaphthalin oder Anilin bis zur Zerstörung des Kautschukmoleküls gekocht. Hierzu sind bei Weichgummiwaren und unvulkanisierten Mischungen mindestens 2 Stunden erforderlich. Die entstandene Lösung ist, wenn Anilin verwendet worden ist, meist dünnflüssig, während sie bei Nitrobenzol und Nitronaphthalin häufig gelatinös erstarrt. Bei Verwendung von Anilin geben wir, nach dem Abkühlen auf 70° C., das gleiche Volumen Essigäther hinzu, lassen weiter abkühlen und filtrieren dann sofort. Die Filtration verläuft leicht

und schnell, weil eine dünnflüssige Lösung vorliegt, und das Ungelöste sich gut absetzt. Bei Anwendung von Nitrobenzol wird nach den Angaben Webers mit dem doppelten Volumen Äther oder Benzin verdünnt. Letzteres ist entschieden vorzuziehen, oder an seiner Stelle Essigäther zu verwenden. Das Arbeiten mit Nitrobenzol und Nitronaphthalin ist an sich wenig erfreulich und wird es im vorliegenden Falle dadurch noch mehr, daß die Lösungen sehr schwer filtrieren.

Der Filterrückstand wird mit Essigäther oder Benzin gewaschen, getrocknet und in der bekannten Weise gewogen. Mit Wasser werden dann die in Dextrin übergeführten Substanzen herausgewaschen und aus der Differenz durch Wägung bestimmt. Ruß und Faserstoffe werden durch Veraschung bestimmmt. Vor und nach der Veraschung muß eine Kohlensäurebestimmung ausgeführt und der bei der Veraschung eingetretene Kohlensäureverlust in Rechnung gesetzt werden, d. h. der beim Verglühen entstandene Kohlensäureverlust wird von dem Gesamtglühverlust in Abzug gebracht.

Für genaue Kohlensäure- und Sulfidbestimmungen ist der Rückstand besonders geeignet.

11. Die Bestimmung der nicht acetonlöslichen Harze in Hartgummiwaren. Für Hartgummiwaren kommt noch eine Anzahl von Hartharzen zur Verwendung, die in Aceton nicht oder nur teilweise löslich sind. Für die Lösung dieser schlägt Weber (The Chemistry of India Rubber, London, Charles Griffin & Co., 1902) Epichlorhydrin vor. Er gibt folgende Löslichkeitstabelle S. 259:

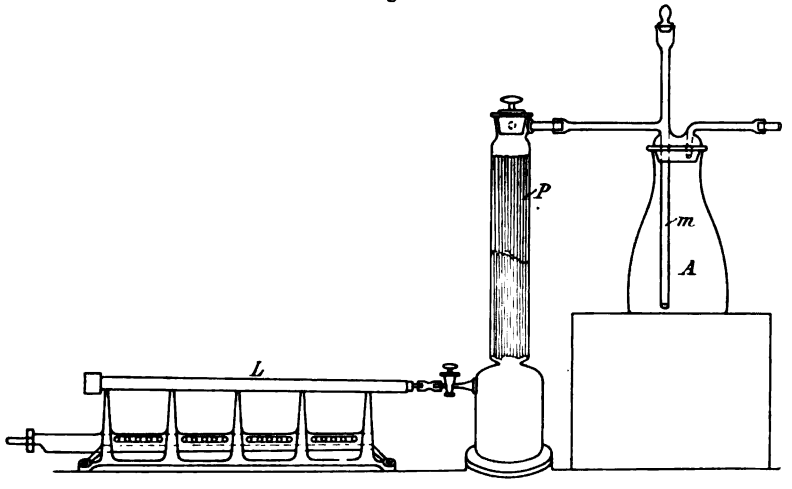
	in Aceton	in Epichlorhydrin
Kopal	teilweise löslich	löslich
Dammar . . .	- -	-
Mastix	- -	-
Sandarak . . .	löslich	teilweise löslich
Schellack . . .	unlöslich	löslich

Es wird daher, um auch diese Substanzen von Kautschuk und den mineralischen Bestandteilen zu trennen, nach der Extraktion mit Aceton mit Epichlorhydrin extrahiert.

12. Direkte Bestimmung des Kautschuks in Kautschukwaren. Von C. O. Weber ist eine Methode zur direkten Bestimmung des Kautschuks in den vulkanisierten Kautschukwaren neuerdings angegeben worden (Gummi-Ztg. XVII, 1902, S. 207). Sie beruht auf der von diesem Forscher gefundenen Darstellung des Dinitrokautschuks $C_{10}H_{16}N_2O_4$ (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XXXV, S. 1949). Obgleich die Methode an gesicherter Basis dadurch verloren hat, daß es nicht möglich war, den Dinitrokautschuk aus reinem Rohgummi darzustellen (P. Alexander,

Ang. Chemie u. C. Harries, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.), soll sie dennoch hier angegeben werden. Der Grund dafür ist, daß sie bei vulkanisierten Waren in manchen Fällen ein sehr gutes Hilfsmittel bildet und dann der entstandene Körper eine dem Dinitrokautschuk entsprechende Zusammensetzung zu haben scheint. Vielleicht gelingt es noch durch weitere wissenschaftliche Bearbeitung dieser Methode, die Entstehung eines gleichmäßig zusammengesetzten Körpers sicher herbeizuführen und so das Verfahren zu einem allgemein verwendbaren zu machen. Wichtig ist ferner, daß es gelingt, mit dieser Substanz den gesamten an Kautschuk gebundenen Schwefel, wenigstens bei den Weichgummiwaren, zu isolieren und so mit Sicherheit diesen in vielen Fällen wichtigen Faktor bestimmen zu können. Die Webersche Methode ist von Alexander (Gummi-Ztg. XVIII, 1904, S. 789 ff.) für die Analyse allgemein verwendbar gemacht worden. Für die Ausführung des Verfahrens dient der nebenstehend skizzierte Apparat (Fig. 70).

Fig. 70.



Zur Bestimmung selbst werden in den Zersetzungskolben *A*, *B*, *C* etc. je 0,5—1 *g* der entharzten und vom Faktis befreiten, zerkleinerten Probe mit soviel alkoholfreiem Chloroform oder vollkommen wasserfreiem Benzol übergossen, daß das Einleitungsrohr *m* gerade in die Flüssigkeit eintaucht. Die Zersetzungskölbchen werden durch Glasschliffe untereinander verbunden und 3—4 solcher Kolben hintereinander geschaltet. Jetzt wird das eiserne Rohr *L*, welches auf einem flachen Fletscherbrenner liegt und mit 70—100 g trockenem Bleinitrat beschickt ist, erhitzt. Aus dem Bleinitrat entwickeln sich Gase, welche etwa die

Zusammensetzung $2\,N_2O_4 + O_2$ haben. Sie gehen durch den Trockenturm *P*, welcher mit Phosphorsäureanhydrid oder glasiger Phosphorsäure in Stangen beschickt ist, und werden so vollkommen getrocknet. Es wird jetzt dafür gesorgt, daß das Gas in schnellem Strom die Zersetzungskolben passiert. Das Stickstoffdioxyd tritt mit dem Kautschuk in Reaktion und addiert sich, während das Kautschukmolekül gleichzeitig depolymerisiert wird. Alsdann ist die gesamte Kautschukmasse in dem ersten Kölbchen in eine gelbe, harte Masse verwandelt. Jetzt wird, um das Gas gut auszunutzen, die Reihenfolge der Kolben so geändert, daß immer der schon am meisten gesättigte Kolben an das Ende der Batterie gestellt wird. Ist die Kautschukmasse in allen Zersetzungskolben sicher in das Dinitroprodukt verwandelt, was dadurch erkannt wird, daß die Flüssigkeit eine tiefrote Färbung angenommen hat und die Kautschukprobe in eine harte, gleichmäßig gelbrote Masse übergegangen ist, so wird die Entwickelung des Gases unterbrochen. Hierbei ist darauf zu achten, daß kein Zurücksteigen der Flüssigkeit von einem Kolben in den andern stattfindet. Nach etwa einer Stunde wird das überflüssige Stickstoffdioxyd durch einen trocknen Luftstrom entfernt und dann das Lösungsmittel von den gelben Krusten vorsichtig durch ein Filter abgegossen. Der Filterrückstand und das im Gefäß Gebliebene werden an der Luft oder im Trockenschrank bei 60° vorsichtig getrocknet und in Aceton gelöst. Die Lösung geht in den meisten Fällen schnell von statten, erfordert jedoch manchmal ein 1—$1^1/_2$-stündiges Kochen auf dem mäßig geheizten Wasserbade. Sind fein suspendierte Substanzen, wie Zinnober und ähnliches vorhanden, so ist es vorteilhaft, zur Lösung eine Spur Rhodanammonium hinzuzusetzen. Die rotgelbe Acetonlösung wird abfiltriert und in einem kleinen, weithalsigen Erlenmeyerkolben bis auf etwa 15 ccm konzentriert. Dann wird diese Lösung in die zehnfache Menge einer 6-proz. wässrigen Salmiaklösung eingegossen und das Kölbchen mit wenig Aceton sorgfältig nachgespült. Das Reaktionsprodukt scheidet sich jetzt gelb bis rotgelb aus der wässrigen Mischung ab und ist in vielen Fällen gleich fest, in manchen zunächst flüssig. Es wird dann jedoch stets in wenigen Stunden fest und kann auf gewogenem Filter gesammelt werden. Nunmehr wird im Exsikkator oder vorsichtig bei 60° getrocknet und zur Wägung gebracht. Wie bereits gesagt, enthält es noch die gesamte Menge des an Kautschuk gebundenen Schwefels und event. das gebundene Chlor. Schwefel und Chlor werden in dem gewonnenen Dinitroprodukt nach den angegebenen Methoden bestimmt und von dem vorher bestimmten Gesamtgewicht in Abzug gebracht. Aus dem Rest wird die Kautschukmenge berechnet unter Zugrundelegung der obigen Formel $C_{10}H_{16}N_2O_4 = 228$.

Die Berechnungsform ist die folgende:

$C_{10}H_{16}N_2O_4$ (228) : $C_{10}H_{16}$ (136) = gef. $C_{10}H_{16}N_2O_4$: x—.

Doch kann auch der Ansatz

Gef. $C_{10}H_{16}N_2O_4$: x = 10 : 6

gewählt werden. Der geringe Fehler, der im letzteren Falle gemacht wird, kommt nicht in Betracht.

Die Ausführung der Gesamtanalyse.

Nachdem im vorhergehenden die Eigenschaften und die aus denselben sich ergebenden Bestimmungsmethoden für die einzelnen in den Kautschukwaren vorkommenden Substanzen beschrieben sind, sollen im nachfolgenden nur noch der Gang der Analyse, Einzelheiten der Ausführung derselben und die Interpretation der gefundenen Werte erörtert werden.

Der Analysengang beruht darauf, daß die Mischungen durch Solventien oder chemische Umsetzungen in verschiedene Gruppen zerlegt werden, und läßt sich daher am klarsten in Tabellen übersehen. Dieselben können von verschiedenen Gesichtspunkten aus geordnet werden. Wir folgen dabei den Angaben von Henriques und Weber und benutzten, besonders für Tabelle 2—4, die von Weber gegebenen Tafeln. In diese brachten wir die Daten mit hinein, die sich aus der Anwendung der Methoden ergeben haben.

Tabelle I enthält die alte, bei einfach und kompliziert zusammengesetzten Waren vielfach bewährte Methode von Henriques. Diese beruht darauf, daß als erstes chemisches Agens alkoholisches Kali zur Einwirkung auf das zu untersuchende Muster kommt. Hierdurch werden alle verseifbaren Anteile und die Hauptmenge des freien Schwefels zusammen gewonnen. Dadurch, daß nicht der gesamte freie Schwefel an Alkali gebunden und in Wasser löslich wird, und daß ferner, bei Anwesenheit von Harz (Kolophonium) und Harzöl, diese letzteren zum größten Teil mit in Lösung gehen, können nennenswerte Ungenauigkeiten veranlaßt werden. Aus diesem Grunde ist der von Weber vorgeschlagene Analysenweg in manchen Fällen mehr empfehlenswert.

Tabelle II (Weber: The Chemistry of India Rubber S. 256). Der Arbeitsgang der Tabelle II ermöglicht eine scharfe Scheidung der Harze, des freien Schwefels und des Öles von dem geschwefelten und oxydierten fetten Öl (dem Faktis). Nach Weber wird zuerst alles in Aceton Lösliche aus der Probe herausgenommen, und dann erst der Faktis verseift. Zur Interpretation der Analysenwerte ist es häufig nötig, die Arbeitsweisen der Tabelle I und II nebeneinander auszuführen. In diesen Fällen muß die Summe der für die Gruppen A und C gefundenen Werte die gleiche sein.

Tab. I.

Zusammenfassung des Analysenganges nach den Angaben von Henriques.

1. Ausgangsmaterial wird mit alkoholischem Alkali behandelt (Seite 341)			3. Ausgangsmaterial mit Nitrobenzol kochen		4. Direkte Bestimmungen im Ausgangsmaterial
A. Extrakt:	*B. Rückstand:* 2. Extraktion mit Aceton (S. 341)		*E. Extrakt:*	*F. Rückstand:*	
Freier Schwefel (zum größten Teil)	*C. Extrakt:*	*D. Rückstand:*	Kautschuk, daran gebunden Schwefel u. Chlor	Ruß	Wasser
Freie fette Öle	Kautschukharz ‚Rest'	Kautschuksubstanz, daran gebunden Schwefel u. Chlor	Pech	Koke a. Pech	Asche und darin qualitat. Untersuchung der mineralischen Beimengungen
Kautschukharz (ein Teil des vorhandenen)	Fremde Harze -	Mineralbestandteile	Asphalt	Zellulose	Ges. Schwefel mit gleichzeitiger quantitat. Bestimmung der meisten anorganischen Bestandteile
Kolophonium und Harzöl (soweit verseifbar)	Harzöl -	Bisher nicht gen. Füllstoffe	Harze	Stärke etc.	Goldschwefel u. Zinnober
Weißer Faktis, daran gebunden Schwefel und Chlor	Freier Schwefel -	Ges. Rückstand zur Bestimmung von:	Mineralöl	Mineralische Bestandteile	Kohlensäure
Brauner Faktis, daran gebunden Schwefel und Chlor	Mineralöle und Paraffin-Kohlenwasserstoffe etc. (aus Faktis- und aus Kautschukmischung)	Asche	Fettes Öl	Im Rückstand wird bestimmt:	
Oxydiertes fettes Öl (Wachs)	Organ. Farbstoffe	Schwefel in derselben	Faktis etc.	Kohlensäure	
(Etwas von zersetzten Mineralbestandteilen)		Schwefel im ges. Rückstand		Als Sulfid gebundener Schwefel	
				Die organ. Bestandteile etc.	

Tab. II.

Analysengang von C. O. Weber. (The Chemistry of India Rubber S. 256.)

<table>
<tr><td colspan="2">1. Ausgangsmaterial wird mit Aceton extrahiert (S. 341)</td><td rowspan="2">3. Direkte Bestimmungen im Ausgangsmaterial</td></tr>
<tr><td>A. Extrakt:
Ges. Menge des freien Schwefels
Harzsubstanz aus Kautschuk
Fremde Harze
Harzöl
Mineralöl
Feste Kohlenwasserstoffe
Freie fette Öle
Wachs
Lanolin etc.
Organische Farbstoffe</td><td>B. Rückstand:
2. Behandeln mit alkohol. Alkali (S. 341)
<table><tr><td>C. Extrakt:
Weißer Faktis } daran gebunden Chlor und Schwefel
Brauner Faktis
Oxydierte fette Öle</td><td>D. Rückstand:
Kautschuksubstanz, daran gebunden Chlor und Schwefel
Mineralbestandteile bisher nicht gen. Füllstoffe
Im Rückstand wird bestimmt:
Der ges. Schwefel
Die Asche
Schwefel in der Asche</td></tr></table></td><td>Wasser
Asche mit qualitativer Untersuchung derselben
Gesamt-Schwefel mit quantitativer Bestimmung der mineralischen Bestandteile
Goldschwefel und Zinnober
Kohlensäure.</td></tr>
</table>

Tab. III.

Analysengang für Gummischuhe und sehr kompliziert zusammengesetzte Gegenstände (Weber, The Chem. of I. R. S. 255).

1. Ausgangsmaterial wird mit Aceton extrahiert (S. 341)

A. Lösung:
- Freier Schwefel
- Harzsubstanz aus dem Kautschuk
- Zugesetzte Harze
- Harzöl
- Mineralöl
- Feste Kohlenwasserstoffe
- Wachs
- Freie fette Öle
- Teerbestandteile
- Organische Farbstoffe

B. Rückstand: 2. Extraktion mit Pyridin

C. Extrakt:
- Asphalt
- Teer, Pech } Bestandteile
- Schwefel in den gen. Substanzen

D. Rückstand: 3. Beh. m. alkohol. Alkali

E. Extrakt:
- Weißer Faktis
- Brauner Faktis, daran gebunden Schwefel und Chlor
- Oxydierte fette Öle

F. Rückstand: 4. Auskochen m. Nitrobenzol

G. Extrakt:
- Kautschuk
- Schwefel im Kautschuk
- (Chlor im Kautschuk)

H. Rückstand: 5. Auskochen mit Wasser

J. Extrakt:
- Stärke
- Mehl
- Dextrin

K. Rückstand:
- Ruß
- Koke a. Pech etc.
- Faserstoffe
- Mineralbestandteile

Mineralbestandteile zur Bestimmung von:
- Schwefel
- Kohlensäure
- Einzelbestandteilen

6. Direkte Bestimmungen im Ausgangsmaterial
- Wasser
- Asche mit qualitativer Untersuchung derselben
- Gesamtschwefel mit quantitativer Bestimmung der mineralischen Bestandteile
- Goldschwefel
- Zinnober
- Kohlensäure
- Sulfidschwefel-Bestimmung

Tab. IV.

Analysengang für Hartgummi nach Weber (The Chemistry of India Rubber S. 258).

1. Ausgangsmaterial wird mit Aceton extrahiert					5. Im Ausgangsmaterial wird direkt bestimmt
A. Extrakt: Freier Schwefel Kautschukharz Zugesetzte Harze Pech-Anteile	*B. Rückstand:* 2. wird mit Epichlorhydrin behandelt				Wasser Asche mit qualitativer Untersuchung Gesamtschwefel mit quantitativer Bestimmung der nicht flüchtigen Mineralien Zinnober u. Goldschwefel Kohlensäure Sulfidschwefel
	C. Extrakt: Sämtliche in Aceton nicht gelösten Harze An dieselben eventuell gebundener Schwefel Pech-Anteile	*D. Rückstand:* 3. wird mit Pyridin extrahiert			
		E. Extrakt: Pech (soweit in A. und C. nicht gelöst) Asphalt Schwefel im Pech und Asphalt	*F. Rückstand:* 4. wird mit alkohol. Alkali behandelt		
			G. Extrakt: Brauner Faktis	*H. Rückstand:* Kautschuksubstanz An Kautschuk gebundener Schwefel Mineralbestandteile Im Rückstand wird bestimmt: Der ges. Schwefel Die Asche Der Schwefel in der Asche	

Tabelle III ist eine Erweiterung des Analysenganges der Tabelle II. Bei Anwendung derselben gelingt auch die Durchführung der Analyse komplizierter zusammengesetzter Kautschukwaren.

Tabelle IV endlich bezieht sich nur auf Hartkautschuk und berücksichtigt die bei der Fabrikation dieses Produktes in Anwendung kommenden Fremdkörper. Wir haben in diese noch die Alkalibehandlung mit aufgenommen, weil sich vielfach brauner Faktis in den Mischungen findet. Dieser wird wohl nur in seltenen Fällen der Mischung zugesetzt, entsteht aber bei der Vulkanisation aus dem überschüssigen freien Schwefel und dem zugesetzten fetten Öl.

Zu Tabelle I. Die Ausführung der Analyse ergibt sich für Gruppe 1 und 2 aus den hierunter gegebenen Einzelheiten zur Tabelle II, für die Arbeiten der Gruppe 3 und ihre Unterabteilungen aus den vorbeschriebenen einzelnen Ausführungsformen. Die nach diesem Arbeitsgang ausgeführten Analysen geben bei Mischungen aus Kautschuk, Faktis, Mineralöl und anorganischen Füllmitteln stets gute Resultate.

Zu Tabelle II. Bei dieser Zusammenstellung soll die Arbeitsweise, der Übersichtlichkeit wegen, wiederholt und das Nötige hinzugefügt werden.

Gruppe 1. Das vorschriftsmäßig zerkleinerte (siehe Seite 334) Muster wird in der beschriebenen Weise im Zuntz-Apparat mit Aceton extrahiert. Der abdestillierte und zur Gewichtskonstanz getrocknete Extrakt wird gewogen. Er enthält sämtliche vorhandenen Substanzen der Kolonne A, während der Rückstand B zur Behandlung 2 weitergeht.

Die nur in besonderen Fällen auszuführende Trennung der Bestandteile aus Kolonne A, welche gemeinhin bei Angabe der Resultate als Acetonextrakt bezeichnet werden, ist eine sehr komplizierte. Sie kann nach 2 Methoden in einigermaßen befriedigender Weise gelöst werden.

Zerlegung der in Kolonne A zusammen bestimmten Substanzen in die einzelnen Bestandteile:

1. Es wird nach der bekannten Methode von Spitz und Hönig (S. 128) alles Verseifbare mitsamt dem größten Teil des freien Schwefels, der sich bei dem Verseifen an Alkali bindet, von den unverseifbaren Anteilen getrennt. Man erhält dann in der Petrolätherlösung die Mineralöle und einen Teil der unverseifbaren Anteile der Harze und Harzöle, während ein anderer Teil sich unlöslich ausscheidet. Die Petrolätherlösung wird zunächst durch Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels eingeengt, der Rest in einem flachen Porzellanschälchen verdunstet und der Rückstand gewogen. Dieser wird dann mit 20 bis 30 Proz. konzentrierter Schwefelsäure auf 180° im Sandbade so lange erwärmt, bis alle Schwefelsäure verjagt ist. Dann wird, genau wie bei der Bestimmung von Ceresin im Erdwachs, mit geringen Mengen Ätzkalk und Entfärbungspulver gemischt, und die pulverige Masse mit

Petroläther extrahiert. Der Extrakt, welcher zur Wägung gebracht wird, erhält nur noch die paraffinischen Kohlenwasserstoffe. Meist gelingt es nach den äußeren Eigenschaften annähernd zu sagen, welcher Art die zugesetzte Substanz war, da nur weißes Paraffinöl, Mineralöl, Paraffin und Ceresin in Betracht zu ziehen sind. Die Differenz zwischen dem Gesamtgewicht der nach Spitz und Hönig in den Petroläther gegangenen Substanzen und den gefundenen Paraffinkohlenwasserstoffen sind die unverseiften Anteile der zugesetzten und der Kautschukharze. In den verseiften Anteilen wird, nach dem Abscheiden der Säuren aus der Seifenlauge, auf Kolophonium geprüft. Zu diesem Zweck werden die Säuren mit 65—70-proz. Alkohol ausgeschüttelt und im Abdampfrückstand des Alkohols durch die Storchsche Farbenreaktion auf Harz geprüft (vergl. Band III, S. 130).

2. Ein anderer recht brauchbarer Weg zur Trennung dieser Gruppe besteht in der eigenartigen Wirkung einer konzentrierten Chloralhydratlösung nach Arbeiten von Prof. Schaer und R. Mauch. Man verfährt in folgender Weise:

5 g einer Lösung aus 80 Teilen Chloralhydrat in 20 Teilen Wasser werden mit dem getrockneten und gewogenen Acetonextrakt vereinigt und das Gemisch 1—2 Stunden bei 50—60° unter häufigerem Umrühren stehen gelassen. In Lösung geht das Harz aus dem Kautschuk und eventl. vorhandenes Kolophonium. Man trennt die Lösung vom Ungelösten durch Filtrieren durch ein ganz kleines Rapidfilterchen, wäscht einmal mit ganz wenig der ursprünglichen Chloralhydratlösung, dann mit einer schwächeren Lösung 60:40 und schließlich mit 50-proz. Alkohol nach. Der Rückstand wird nach dem Trocknen mit Aceton oder Benzol in ein gewogenes Schälchen gespült, wieder getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen Extrakt und dem jetzt verbliebenen Rückstand ist in den meisten Fällen das Kautschukharz. Falls Kolophonium bei demselben ist, wird es leicht durch die bekannte Farbreaktion erkannt. Zur Prüfung auf dasselbe werden die Harze aus der Chloralhydratlösung durch Verdünnen mit Wasser gefällt, abfiltriert, getrocknet, dann in Essigsäureanhydrid gelöst und ein Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt. Bei dieser Reaktion wird durch Kautschukharz eine schmutzige, graugrüne Färbung hervorgerufen, während schon eine kleine Menge von gleichzeitig vorhandenem Kolophonium die bekannte, schöne, blaurote Färbung gibt. Die fetten Öle und Mineralöle werden wieder nach Spitz und Hönig getrennt und es bedarf bei diesem Arbeitsgang weiter keiner Charakterisierung derselben. Der freie Schwefel wird stets vom Gesamtextrakt abgezogen, da er sich ja aus den Bestimmungen des gesamten und gebundenen Schwefels in jedem Falle ergibt.

Gruppe 2. Der noch nasse oder oberflächlich getrocknete Rückstand B von Gruppe 1 wird zur quantitativen Bestimmung der verseifbaren geschwefelten Öle benutzt. Die nähere Ausführung ist oben S. 341 beschrieben. In Lösung geht das Extrakt C, das ist der wirkliche Faktis. Zu seiner näheren Charakterisierung kann aus der wäßrigen Seifenlösung die geschwefelte Fettsäure durch Säurezusatz abgeschieden werden. Liegt reiner Faktis vor, so löst sich die Säure in 90-proz. Alkohol bei Zimmertemperatur ohne Rückstand auf. Diese abgeschiedene Fettsäure enthält noch den gesamten an das Öl gebundenen Schwefel und kann daher zur Bestimmung desselben (nach der auf Seite 336 beschriebenen Weise) dienen.

Der Rückstand D. Der nach dem Entfernen der geschwefelten Öle verbliebene Rückstand enthält im allgemeinen nur die in der Kolonne D genannten Substanzen, die Kautschuksubstanz, die an dieselbe gebundenen Schwefel- und Chlormengen, sowie ferner die gesamten Mineralbestandteile, soweit sie nicht durch die Vorbehandlung mit Alkali zersetzt oder gelöst wurden. Im allgemeinen wird in diesem Rückstand der Kautschuk nicht direkt bestimmt, weil eine einwandsfreie Methode hierfür noch nicht existiert. Ein in manchen Fällen recht verwendbarer Arbeitsweg ist der von C. O. Weber angegebene. Nach demselben wird die Kautschuksubstanz mitsamt dem an dieselbe gebundenen Schwefel in das Stickstoffdioxydadditionsprodukt übergeführt. Die Darstellung dieses verhältnismäßig leicht zu gewinnenden Körpers geschieht nach der auf Seite 344 gegebenen Beschreibung. Von dem Gesamtgewicht der gefundenen Substanz wird der in derselben bestimmte Schwefel und das eventl. vorhandene Chlor in Abzug gebracht. Der Rest wird nach der angegebenen Formel auf Kautschuk umgerechnet.

Im allgemeinen ist es sicherer, den vorhandenen Kautschuk rechnerisch zu ermitteln. Man bestimmt zu diesem Zwecke in einem Teil des Rückstandes D die Asche und in derselben den Schwefel. In einem andern Teil führt man eine Gesamtschwefelbestimmung aus und findet aus der Differenz zwischen den Bestimmungen die an Kautschuk gebundene Schwefelmenge. Diese Zahlen setzt man in die weiter unten gegebene Berechnungsformel ein, oder gibt direkt die Differenz zwischen Rückstand D minus Asche und gebundenem Schwefel als Kautschuksubstanz an.

Zu Gruppe 3. Diese gibt diejenigen Substanzen an, welche direkt in dem Durchschnittsmuster einzeln bestimmt werden müssen. Über die Ausführung der einzelnen Arbeiten ist alles Erforderliche oben gesagt. Bei kompliziert zusammengesetzten Substanzen, z. B. Schuhen etc., wird nach Henriques die Bestimmung von Pech, Asphalt,

Ruß etc. direkt an dem Ausgangsmaterial ausgeführt. H. verwendet hier gleichfalls die von Weber vorgeschlagene Methode des Kochens mit Nitrobenzol oder Nitronaphthalin, an deren Stelle sich, wie ausgeführt, manchmal Anilin bewährt hat. (Hier liegt ein wohl zu beachtender Unterschied zwischen den Arbeiten Webers und Henriques' vor, indem Weber seinen Abbau weiter verfolgt, ohne besonders Rücksicht auf bereits stattgehabte Zersetzung zu nehmen, während Henriques unter Berücksichtigung derselben für diese Untersuchung frisches Ausgangsmaterial verwendet. Dadurch werden, soweit die Methode überhaupt Wert hat, die nach H. gefundenen Zahlen genauer; und man kann auch im Rückstande die Mineralbestandteile in unveränderter Form erhalten und erkennen. Aus diesen Gründen ist es bei komplizierter zusammengesetzten Gegenständen empfehlenswert, nicht der großen Tabelle Webers zu folgen, sondern Tabelle II und I zu kombinieren. Dies geschieht so, daß zunächst das Durchschnittsmuster mit Aceton extrahiert wird. Von dem ungelöst gebliebenen Rückstand wird ein Teil mit alkoholischem Kali weiterbehandelt und ein anderer kalt mit Pyridin ausgeknetet zur Pech- etc. Bestimmung. Ein neuer Teil des Musters wird nach Henriques durch Nitrobenzol oder Nitronaphthalin in die Kolonnen E und F der Tabelle I zerlegt. Das Nötige zur weiteren Zerlegung und Erkennung der Substanzen aus Kolonne E und F ergibt sich aus dem vorher hierüber auf S. 343 Gesagten.

Zu Tabelle III und Tabelle IV sind Einzelheiten der Arbeitsausführung nach dem Gesagten nicht mehr erforderlich.

Interpretation der Analysenwerte.

Die gefundenen Werte geben nur in wenigen Fällen endgültige Prozentzahlen für den Gehalt der einzelnen Bestandteile in den Mischungen an. Der Grund hierfür ist der, daß die angewandten Reagentien die Kautschukmischung in Gruppen und nicht genau in einzelne Substanzen zerlegen, und daß es wirklich einfach zusammengesetzte Mischungen kaum gibt. Man muß also entweder nach Webers Vorschlag sich mit der Angabe der Gruppenergebnisse in einfachen Fällen begnügen oder zur direkten Bestimmung die komplizierte Zerlegung der Gruppen vornehmen. Wenn man dem Arbeitsgange von Henriques folgt, bezw. die modifizierte Form der Tabelle II anwendet, so gelingt es häufig, durch Rechnung nach einer bestimmten Formel aus den gefundenen Werten den Kautschuk zu ermitteln. Als Faktis würde nach Henriques' Arbeits- und Berechnungsweise allerdings immer der ges. verseifbare Anteil zur Angabe kommen.

1. Die Berechnung nach Henriques für Kautschuk und Faktis.

Für diese Berechnung müssen bekannt sein:

- α) der Prozentgehalt an Gesamtschwefel,
- β) der Prozentgehalt an Gesamtasche,
- γ) der Prozentgehalt der in Natronlauge unlöslichen Substanz,
- δ) der Schwefelgehalt derselben, abzüglich des in der Asche dieses Anteiles ε enthaltenen (in Prozenten der ursprünglichen Substanz berechnet),
- ε) die Asche derselben (in Prozenten der ursprünglichen Substanz berechnet).

Aus diesen Zahlen findet man dann den Prozentgehalt x an Kautschuk (+ anderer unlöslicher organischer Substanz) und den Prozentgehalt y an gelöster Fettsäure aus Faktis und aus fetten Ölen durch die Gleichungen:

$$\frac{2{,}5\,x^{1})}{100} + y = 100 - \gamma + (\varepsilon - \beta) - (\alpha - \delta) \text{ und } x + y = 100 - (\alpha + \beta)$$

die sich auflösen lassen zu

$$x = \frac{100}{97{,}5}(\gamma - \delta - \varepsilon),$$

$$y = 100 - (\alpha + \beta + x).$$

Von dem gefundenen Gehalt x an Kautschuk sind noch die in Aceton löslichen Anteile und die sonst aufgefundenen unlöslichen organischen Füllstoffe (Zellulose etc.) abzuziehen. Der Rückstand ist dann die eigentliche Kautschuksubstanz, aber nicht die wirklich angewendete Kautschukmenge. Enthält der Acetonextrakt nur Kautschukharz und Schwefel, so kann das Harz aus der Differenz bestimmt und der berechneten Kautschuksubstanz zugezählt werden. Der so erhaltene Wert würde ein annäherndes Maß für die Menge des wirklich verwendeten technischen Kautschuks bilden.

2. Die Berechnung der Werte nach Tabelle II bis IV ohne die Formel von Henriques.

Für die Berechnung der Prozentzahlen nach der in Tabelle II gegebenen Methode ist bei den einfach zusammengesetzten Substanzen die gegebene Formel von Henriques anwendbar. Besser ist es jedoch, die

[1]) Der weiter oben zu 2,5 Proz. angegebene Faktor für gelösten Kautschuk.

genauen Werte durch Einzelberechnung zu bestimmen. Diese Notwendigkeit tritt bei Tabelle III und IV und einer eventl. Kombination von II und I noch mehr hervor. Die erforderliche Berechnung ergibt sich aus den gefundenen Gruppendaten, bezw. aus den bei der Zerlegung der betreffenden Gruppe gefundenen Einzelwerten und läßt sich nicht in allgemein gültiger Form angeben.

Ein eventl. Gehalt an Pech und Asphalt kann aus den direkt gefundenen Analysenwerten nicht bestimmt werden, weil sich Anteile dieser Substanzen stets in verschiedenen Gruppen finden.

Die Menge der Kautschuksubstanz wird indirekt aus der Differenz berechnet und dabei die Löslichkeit in Alkali meist nicht berücksichtigt. Falls der Dinitrokautschuk dargestellt wurde, wird die Kautschuksubstanz auch wohl direkt gefunden.

Der Faktis wird nach Tabelle II u. f. als Extrakt C bezw. E gefunden, und kommt so nur diejenige Menge desselben zum Ausdruck, welche als mit Schwefel oder Chlorschwefel gesättigtes, bezw. vollkommen oxydiertes fettes Öl vorliegt. Dieser Wert entspricht auch wirklich dem Begriff Faktis mehr als derjenige, welcher nach Henriques' Berechnung gefunden wird.

Die mineralischen Bestandteile werden in jedem Fall aus den analytischen Daten berechnet und geben so eine genauere Wertzahl, wie die direkte Aschenbestimmung.

Die auf die beschriebene Weise rechnerisch oder direkt ermittelten Werte lassen folgende Analysenangabe zu:

1.	Kautschuksubstanz	=	Proz.	
	(eventl. Kautschuk verwendet)			Proz.
2.	Faktis und fette Öle	=	Proz.	
3.	Acetonextrakt	=	Proz.	
4.	Mineralöl (Paraffin etc.)			Proz.
5.	Andere organ. Fremdkörper . .	=	Proz.	
6.	Gesamtschwefel			Proz.
7.	Freier Schwefel	=	Proz.	
8.	An Kautschuk gebundener Schwefel	=	Proz.	
9.	Mineralische Bestandteile, aus den Einzelbestimmungen berechnet	=	Proz.	
10.	Einzelbestimmungen der mineralischen Bestandteile			Proz.
		Summa	100,00 Proz.	

Nach allgemeineren Gesichtspunkten genügen vielfach folgende direkt ermittelte Angaben:

1.	Asche	=	Proz.	
2.	Organ. Nichtkautschuksubstanz .	=	Proz.	
	a) Acetonextrakt			Proz.
	b) Verseifbare Anteile			Proz.
	c) Organische Fremdkörper			Proz.
3.	Kautschuksubstanz	=	Proz.	
4.	Gesamtschwefel			Proz.
	a) freier Schwefel	=	Proz.	
	b) an Kautschuk geb. Schwefel	=	Proz.	
		Summa	100,00 Proz.	

Anhang zu C.

Der Vulkanisationskoeffizient ist eine Zahl, die vielfach, besonders bei dem Vergleich von Kautschukwaren, angegeben wird. Diese Zahl bezeichnet nach Übereinkunft diejenige Menge Schwefel in Gewichtsteilen, welche an 100 Gewichtsteile Kautschuksubstanz chemisch gebunden ist. Sie wird am besten mit einem Ausrufungszeichen versehen und außerhalb der eigentlichen Analyse aufgeführt.

Analyse von Kautschukstoffen. Die Untersuchung von Kautschukstoffen, d. h. von mit Kautschukmischungen überzogenen Geweben, bietet von derjenigen kompakter Kautschukgegenstände wenig Unterschiede. Einzig die Bestimmung des Gehalts an Grundgewebe verdient besprochen zu werden. Diese wird nach Thal (Pharm. Zsch. für Rußland 1897; Gummi-Ztg. XIII, 1898, 67 ff.) ebenfalls auf Grund des von Weber empfohlenen Verfahrens (S. 343), wie folgt, ausgeführt:

5 g des Kautschukstoffes werden mit 150—200 ccm Nitrobenzol 3 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Das Gewebe wird alsdann aus dem Kolben genommen und zweimal mit je 50 ccm 95-proz. Alkohol ausgewaschen, darauf mit warmer verdünnter Salzsäure behandelt, endlich mit Wasser ausgewaschen, bei 100—105° getrocknet und gewogen.

Analyse von Kautschuklösungen und Pasten. Für die Radreifen- und die Stoffindustrie und ganz besonders für die Lederstiefelfabrikation etc. finden sich kautschukhaltige Lösungen und Pasten verschiedenster Zusammensetzung im Handel. Ihre Analyse bietet, soweit die festen Grundsubstanzen in Frage kommen, keine besonderen Schwierigkeiten. Um die Menge des in ihnen enthaltenen Lösungsmittels zu bestimmen, genügt es, da es sich naturgemäß um flüchtige Substanzen handelt, gewogene Mengen bis zum Verschwinden jeden Geruchs im Trockenschrank zu erwärmen und aus der Gewichtsdifferenz die Menge des Lösungsmittels zu bestimmen. Will man das letztere aber als solches identifizieren — es handelt sich wohl ausnahmslos um Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Petroleum oder Benzolkohlenwasserstoffe — so knetet

man nach Thal (Chem.-Ztg. 1898, 737) eine gewogene Menge in einer Schale vorsichtig mehrere Male mit 95-proz. Alkohol aus und fällt aus den in einen Meßzylinder abgegossenen alkoholischen Lösungen die Lösungsmittel mit Kochsalzlösung aus. Bald scheiden sich die oben genannten Körper klar an der Oberfläche ab und können ihrem Volumen nach gemessen werden. Bestimmt man zugleich das spezifische Gewicht, so erfährt man auch die vorhandene Gewichtsmenge. Die Erkennung der Natur der Lösungsmittel gelingt bei Schwefelkohlenstoff, Äther oder Petroläther leicht durch Bestimmung der Siedepunkte und der anderen charakteristischen Eigenschaften. Über die Unterscheidung von Petroleum- und Benzolkohlenwasserstoffen s. oben Abschn. B. Einfacher ist es, aus den Lösungen die Solventien durch Wasserdampf auszublasen, man erhält dann Destillate, die sich ohne Emulgierung absetzen und leicht der Art und Menge nach bestimmt werden können. In den Lösungen ist besonders auf zugesetzte Harze zu fahnden.

Das spezifische Gewicht von Kautschuk und Kautschukwaren.

Diese am häufigsten ausgeführte Bestimmung bedarf in ihrer Ausführung kaum der näheren Besprechung. Betont muß nur werden, daß die Kautschukwaren selbst in fein verteiltem Zustand enorme Mengen Luft einzuschließen pflegen, die ihnen vor der Wägung im Pyknometer durch längeres Kochen mit Wasser entzogen werden muß. Auch unbeschwerte Kautschukwaren und Rohkautschuke, die leichter als Wasser sind, lassen sich am sichersten im Pyknometer mit Wasser bestimmen. Die Substanz schwimmt dann zwar oben auf, doch können die Stückchen so groß genommen werden, daß sie nicht in die Kapillare des Apparates gelangen können. Die Wägung kompakter Stücke mit der Mohrschen Senkwage gibt wegen der großen Lufteinschlüsse nur sehr annähernde Werte.

Eine der einfachsten Methoden ist das bekannte Schwimmverfahren. Zu seiner Ausführung wird das Kautschukmuster in Wasser gebracht, ausgekocht und es werden dann je nachdem, ob es schwerer oder leichter wie Wasser ist, indifferente Salze oder Alkohol hinzugefügt, bis die Lösung das gleiche spezifische Gewicht wie die Probe hat. Es wird dann das spezifische Gewicht der Lösung bestimmt.

Auf gleicher Grundlage beruht der sehr einfache Apparat[1]) für die spezifische Gewichtsbestimmung von Minikes (Gummi-Ztg. XII, 1898, 97). Er besteht aus einem graduierten Reagensglase, das links im unteren Drittel die Marke 2,00 und darüber die Marken 1,95—1,45, rechts im oberen Drittel 1,50 und absteigend die Marken bis 1,00 trägt. Für schwerere Kautschukgegenstände füllt man bis zum untersten Strich

[1]) Peters & Rost, Berlin.

(2,0) mit einer Chlorzinklösung vom spezifischen Gewicht 2,00, bringt ein Stückchen der zu untersuchenden Probe hinein und setzt nun unter fortwährendem Schütteln so lange Wasser zu, bis das Kautschukteilchen in der Mitte der Flüssigkeit schwebt. Es entspricht dann sein spezifisches Gewicht dem links angegebenen Teilungsstrich. Bei spezifisch leichten Proben füllt man umgekehrt mit Wasser bis zum Teilstrich rechts 1,00 und fügt nun Chlorzinklösung (spez. Gew. 2,00) hinzu, bis wieder die Schwebelage erfolgt. Das spezifische Gewicht der Probe liest man jetzt rechts ab.

D. Die Prüfung der Kautschukwaren auf ihr Verhalten gegen mechanische und chemische Einwirkungen etc.

Die mechanischen und chemischen Prüfungsmethoden werden sich dem jedesmaligen Gebrauchszwecke der betreffenden Kautschukgegenstände anzupassen haben, denn es ist ganz klar, daß Gummipuppen, Bälle oder Schuhelastiks (Gummifäden) vollkommen anderen Bedingungen werden genügen müssen, als Dichtungsmaterialien, Druckschläuche, Isoliermaterialien, Hartgummikämme oder Akkumulatorenkästen. Auf alle solchen speziellen Erfordernissen angepaßten Prüfungsmethoden kann hier nicht eingegangen werden, es sollen vielmehr nur die allgemeineren und wichtigeren Erwähnung finden.

1. Verhalten zu verdünnten Säuren. Eine häufig ausgeführte Prüfung ist die auf Säurebeständigkeit. Diese ist wichtig bei Dichtungsmaterial und Hartgummiwaren.

a) Untersuchung des Verhaltens von Hartgummi, besonders Akkumulatorenkästen gegen verdünnte Schwefelsäure. Sie wird am unzerkleinerten und zerkleinerten Muster ausgeführt. Am gebräuchlichsten ist das erstere.

5 g der ganzen Platte oder der geraspelten Probe werden mit 25 ccm 20-proz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,15) übergossen und 48 Stunden lang im bedeckten Glase auf 50—70° C. erwärmt. Hierauf filtriert man ab, wäscht gut aus und trocknet, wie oben angegeben, oder im Trockenschrank, bei 100—105° C. Der Verlust soll nicht mehr wie 4 Proz. betragen.

b) Untersuchung von Dichtungsringen etc. Ein Streifen, welcher genügend lang ist, um in der weiter unten S. 362 beschriebenen Weise auf Festigkeit geprüft zu werden, wird in 5-proz. Essigsäure gelegt und bei Zimmertemperatur 72 Stunden hindurch in derselben belassen. Dann wird der Streifen abgewaschen und getrocknet, gewogen und im Festigkeitsprüfer von Schopper[1]) im Vergleich mit dem unbehandelten Ausgangsmaterial geprüft. Ein zweiter Streifen wird mit der gleich ver-

[1]) Louis Schopper, Leipzig, Arndtstr. 27.

dünnten Säure 40 Stunden auf 60—70° C. erwärmt, weiter behandelt und geprüft, wie beschrieben.

Die erhaltenen Zahlen geben ein sehr wertvolles Beurteilungsmaß, wenn man sie in Vergleich zu solchen stellt, welche aus Proben erhalten wurden, die für den gleichen Verwendungszweck sich bestens bewährt haben. Da Normalien noch nicht aufgestellt sind, muß diese allgemeine Angabe an dieser Stelle genügen.

2. Verhalten gegen fette Öle. In gleicher Weise, wie bei 1 beschrieben, wird die Prüfung des Verhaltens gegen fette Öle ausgeführt. Ein genügend langer gewogener Streifen wird mit Öl übergossen und 72 Stunden hindurch bei Zimmertemperatur (ca. 20° C.) stehen gelassen oder 40 Stunden hindurch auf 60—70° C. erwärmt. In dem so behandelten Muster wird die Gewichtszunahme bestimmt und an ihm die Streckproben ausgeführt. Für Kabel sind hier bereits gewisse Normalien aufgestellt, indem verlangt wird, daß die Gewichtszunahme nach 4-stündigem Liegen in auf 70° C. erwärmtem Öl nicht mehr wie 3 Proz. des Gesamtgewichtes betragen soll.

3. Verhalten beim Erwärmen an der Luft (trockne Wärmeprobe). Nach dieser von den Marineverwaltungen verschiedener Länder eingeführten Probe dürfen Weichgummiwaren beim Erhitzen auf höhere Temperatur ihre Weichheit und Elastizität nicht ändern. Nach Lobry de Bruyn (Chem.-Ztg. 1894, 329) führt man die Probe derart aus, daß 3 g des in dünne Blättchen geschnittenen Artikels 2 Stunden lang auf 135° im vorher erwärmten Ofen erhitzt werden. Der abgekühlte Kautschuk soll seine Eigenschaften unverändert beibehalten haben.

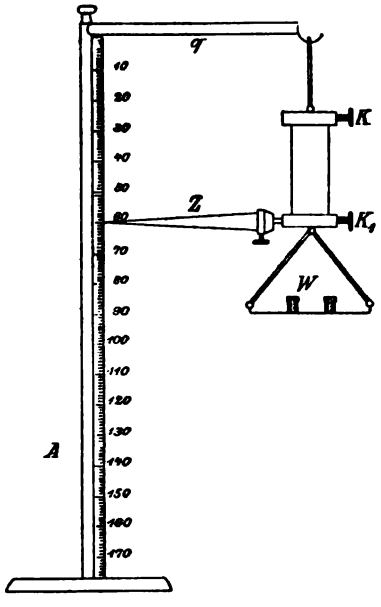
4. Verhalten beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf. Auch diese Probe entstammt wohl den Vorschriften der Marineverwaltungen. Nach Lobry de Bruyn wird ein beliebiges unzerkleinertes Stück des Kautschukgegenstandes in einem etwa zwei Drittel mit Wasser gefüllten Rohr 4 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Kautschuk soll auch hierbei seine Eigenschaften nicht verändern.

5. Tragmodul. Von Heinzerling und Pahl (Verhandl. z. Beförder. d. Gewerbefleißes 1891, 370) ist ein Apparat zur Bestimmung des Tragmoduls angegeben und eine Berechnung desselben. Unter Tragmodul versteht man die maximale Belastung, bezogen auf den Flächeninhalt des Querschnitts, bei welcher die Elastizitätsgrenze noch nicht überschritten wird.

A ist ein eisernes Stativ, das unten einen festen Fuß hat; oben ist dasselbe mit einem Querbalken *q* versehen, in dessen Ende die Klemme *K* hängt. An der Seite des Stativs ist ein Millimeterstab angebracht, der es ermöglicht, die Dehnung, welche der Kautschuk erfährt, auf einen Millimeter abzulesen. In die zwei Klemmen *K* und K_1 wird

ein 5 mm breiter Kautschukstreifen eingespannt, dessen Länge so berechnet wird, daß diese nach dem Einspannen in die Klemme genau 20 mm beträgt. Die Wageschale W wird alsdann von 100 zu 100 g belastet und nach 15 Sekunden langer Belastung wird beobachtet, ob der entlastete Kautschukstreifen wieder auf seine ursprüngliche Länge zurückgeht. Zur Beobachtung einer verbleibenden Verlängerung und Feststellung der größten Dehnung ist, um das Ablesen von der Millimeterskala zu erleichtern, an der unteren Klemme K_1 der Zeiger Z angebracht. Tritt nach nochmaliger Belastung und Wiederwegnehmen derselben eine nach 15 Sekunden noch bleibende kleine Verlängerung des Kautschukstreifens ein, so wird daraus der Tragmodul berechnet. Vor dem Einspannen des Kautschukbandes wurde durch ein Mikrometer die Dicke desselben genau gemessen, aus der Dicke, multipliziert mit der Breite, der Flächeninhalt berechnet und dann auf die Einheit von einem Quadratmillimeter bezogen.

Fig. 71.



6. Die vergleichende Festigkeitsprüfung. Eine der wichtigsten Wertbestimmungen für die Kautschukwaren wurde bisher bei der Analyse merkwürdigerweise vollkommen vernachlässigt. Dies ist die Bestimmung der Belastung, welche nötig ist, um einen Streifen oder besser einen Ring der zu bewertenden Probe zu zerreißen. Da hierzu häufig große Belastungen und Apparate mit einem sehr großen Ausdehnungsfeld erforderlich sind, so wird besser die Ausdehnung bei einer bestimmten Belastung und die nach dem Aufhören der Belastung bleibende Ausdehnung gemessen. Wir können für diese wichtige Bestimmungsmethode heute nur allgemeine Angaben machen, weil es noch nicht gelungen ist, durchweg gültige Normalien für dieselbe festzulegen. Die Bestimmung solcher Konstanten ermöglicht es dem Fabrikanten, seine Waren auf Verwendbarkeit und vielfach auch auf Beständigkeit durch Vergleich zu prüfen. Den Konsumenten gibt das Ergebnis dieser Prüfung einen einwandsfreien Wert dafür, ob die Ware für seine Zwecke geeignet ist. Wir verwenden für die Erlangung solcher Vergleichswerte den Schopperschen Patent-Festigkeitsprüfer und bestimmen folgende Werte.

Ein Vergleichsstreifen von 1—5 mm Stärke, 10—40 mm Breite und 100 mm Länge wird eingespannt und nun entweder die Ausdehnung bei Belastung mit einem bestimmten Gewicht gemessen oder festgestellt, welche Belastung zur Ausdehnung des Streifens auf eine bestimmte Länge erforderlich ist. Im allgemeinen wird die betreffende Belastung eine Stunde lang zur Einwirkung gebracht, falls das Muster nicht vorher reißt. Unmittelbar nach der Entlastung wird die Verlängerung des Streifens gemessen. Sie wird prozentisch auf die Gesamt-Ausdehnung berechnet und als Verlängerung nach Aufhebung der Belastung angegeben. Nach 6 Stunden wird wieder gemessen und festgestellt, wie weit der Streifen auf seine ursprüngliche Länge zurückgekehrt ist. Diese Zahl, in Prozenten der Gesamt-Verlängerung angegeben, wird als bleibende Ausdehnung bezeichnet.

Da, wie schon gesagt, Vergleichsnormalien fehlen, müssen wir uns auf diese Angaben beschränken.

7. Verhalten gegen hohen Druck. Für Puffer und andere Kautschukwaren, für die große Elastizität gefordert wird, verlangt man, daß die bei großer Belastung eintretende dauernde Deformation eine möglichst geringe sei. Man prüft solche Gegenstände, indem man sie in einer hydraulischen Presse kurze Zeit einem möglichst starken Druck aussetzt. So pressen Heinzerling und Pahl 5 qcm große Stücke von ca. 1 mm Dicke eine Minute unter einem Maximaldruck von 4900 kg und bestimmen bei der hierdurch mehr oder weniger deformierten Kautschukplatte die mittlere Dicke des entstandenen Randes, die Stärke des Zentrums und die Entfernung der verdickten Ränder voneinander.

8. Verhalten gegen Stoßwirkung. Einem 1 qcm großen Kautschukstück werden mit einem 2 kg schweren Hammer mit 25 cm Fallhöhe 50 Schläge erteilt. Die Deformationen und ihre Messung sind denjenigen bei 7. ähnlich.

9. Isolierfähigkeit und Durchschlagsfestigkeit. Für Kautschukwaren, die als Isoliermaterialien und für andere Zwecke der Elektrotechnik dienen, sind Messungen ihrer diesbezüglichen Eigenschaften von höchstem Wert. Die hierzu dienenden Apparate näher zu beschreiben, ist hier nicht der Platz; es sei daher lediglich auf die Wichtigkeit und Notwendigkeit derartiger Messungen hingewiesen.

Anhang. Guttapercha und Balata.

a) Guttapercha. Ein dem Kautschuk verwandter, aber doch chemisch von ihm verschiedener Stoff ist die Guttapercha. Sie ist das Gerinnungsprodukt des Milchsaftes einer Reihe von Pflanzen aus der Familie der Sapotaceen. Früher wurde dieser Latex ausschließlich aus

dem vorher gefällten Baum gewonnen. Seit längerer Zeit ist man bestrebt, diese Gewinnungsweise, welche zur vollkommenen Vernichtung der erreichbaren Wälder geführt hat, durch die Methode der Anzapfung lebender Bäume zu beseitigen. Das Vorkommen der Guttaperchabäume beschränkt sich auf die Halbinsel Malakka, auf die Inseln Sumatra, Borneo und die Gruppe der Philippinen. Neuerdings sollen im Sudan und in den deutschen Kolonien Guttapercha liefernde Pflanzen aufgefunden sein.

Neben der aus dem Milchsaft gewonnenen Guttapercha ist die sogenannte grüne Gutta jetzt vielfach auf dem Markt. Diese ist eine Guttapercha, welche durch Extraktion oder mechanische Behandlung der Zweige und Blätter guttaliefernder Pflanzen gewonnen wird. Sie ist grün durch das gelöste Chlorophyll.

Von dem Kautschuk unterscheidet sich die Guttapercha vor allem durch die Fähigkeit, bei mäßiger Wärme (unter 70° C.) weich und plastisch zu werden. Nach dem Erkalten erstarrt sie unter Beibehaltung der in der Wärme gegebenen Form, ohne spröde und klebrig zu sein. Eine fernere chemische Unterscheidung liegt darin, daß die Gutta aus einer Lösung in Chloroform durch Äther gefällt wird, was bei Kautschuk meist nicht der Fall ist. Die Elastizität der Gutta ist eine im Verhältnis zum Kautschuk sehr geringe. Doch ist ihre Isolationsfähigkeit bedeutend größer als die des unvulkanisierten Kautschuks.

In der Guttapercha ist die den Wert bedingende Substanz ein Kohlenwasserstoff, genannt Gutta. Dieser ist ein der Kautschuksubstanz isomeres Terpen $(C_{10}H_{16})$ x.

Das Guttaperchaharz ist von verschiedenen Forschern untersucht und im allgemeinen in zwei Bestandteile, Alban und Fluavil, zerlegt. Nach den neuesten Forschungen von van Romburgh (Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. XXXVII, 1904, 3440) scheint es, wenigstens für einen Teil der Guttaperchaharze, sicher, daß sie Ester sind, welche durch verseifende Mittel in Zimtsäure und cholesterinartige Alkohole zerlegt werden.

Die rohe Guttapercha des Handels enthält Wasser und Schmutz, die eigentliche Gutta, sowie organische Bestandteile, die sauerstoffhaltig sind und auch hier als Harze (s. o.) bezeichnet werden. Die technische Reinigung geschieht bei der Guttapercha wie beim Kautschuk durch Waschwalzen oder durch Knetapparate. Für die Reinigung der Guttapercha kommt aber auch noch ein chemisches Verfahren zur Verwendung, welches das Herauslösen der sauerstoffhaltigen, Harz genannten Bestandteile bewirkt. Dieser chemische Reinigungsvorgang wird als Härteprozeß bezeichnet.

2. Die Untersuchung der Guttapercha. Dieselbe erstreckt sich auf die Bestimmung von:

1. Wasser,
2. Asche,
3. mechanischen, organischen Verunreinigungen,
4. Harzbestandteilen,
5. Erweichungspunkt,
6. mechanischen und elektrischen Prüfungen.

Die Ausführung der Bestimmung 1 und 2 geschieht nach den unter A bezw. C für Kautschuk gegebenen Methoden.

3. Die Bestimmung der mechanischen, organischen Verunreinigungen. Ca. 1 g des zu untersuchenden Materiales wird in Chloroform, Toluol oder einem ähnlichen guten Lösungsmittel für Gutta gelöst. Das Ungelöste wird auf einem gewogenen Filterchen gesammelt, gut gewaschen, getrocknet und gewogen. Seine Menge ist der Gehalt an mechanischer, organischer Verunreinigung.

4. Die Bestimmung des Harzgehaltes. Für die Wertbestimmung der Guttapercha ist die Harzbestimmung ein noch bei weitem wichtigeres Moment, als für die Kautschukbewertung. Sie wird hier auch ganz allgemein ausgeführt. Eine große Anzahl von Beleganalysen sind in dem wertvollen Buch von E. Obach (Die Guttapercha, Steinkopf und Springer, 1899) niedergelegt. Die einfachste Bestimmungsmethode wäre die bei der Kautschukuntersuchung unter A angegebene, doch läßt sich diese bei der Guttapercha außerordentlich schwer, zum Teil sogar garnicht anwenden. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Oberflächen der feinen Streifchen zusammenschmelzend ein tieferes Eindringen des Acetons unmöglich machen. Wir sahen uns daher genötigt, ein anderes Verfahren auszuarbeiten, und sind zu der folgenden einfachen Methode gekommen (Zeitschrift f. ang. Chemie 1902, H. 40.). Die von den mechanischen Verunreinigungen abfiltrierte Lösung, bezw. ein gewogener oder gemessener Teil derselben wird auf 10—15 ccm eingeengt und noch heiß in 75 ccm siedendes Aceton eingetragen. Das Lösungskölbchen wird mit möglichst wenig des angewandten Lösungsmittels nachgespült. Sofort beim Eingießen scheidet sich die Guttasubstanz flockig aus. Die erhaltene Mischung wird noch 10 Minuten hindurch lebhaft am Rückflußkühler gekocht, um sicher das eventl. mitgerissene Harz wieder in Lösung zu bringen. Jetzt ballen sich die Flocken fest zusammen, und nach dem Abkühlen der Mischung kann die Lösung klar abgegossen, bezw. der Kuchen quantitativ auf ein gewogenes Filterchen gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen werden.

Für die rasche, annähernd genaue Bestimmung der Harze in gereinigter Guttapercha hat Obach (a. a. O. S. 57) ein Verfahren ausgearbeitet, das darauf beruht, eine gewogene Menge Material mit einem bestimmten Volumen an Lösungsmitteln zu überschichten und nach

längerem Stehen das spezifische Gewicht der entstandenen Lösung zu bestimmen. Der von Obach verwandte Apparat besteht aus zwei mit Stopfen versehenen Glaszylindern, die durch Röhren kommunizieren. Der eine wird mit der Guttapercha, der andere mit einer gemessenen Menge Äther gefüllt. Man drückt dann diesen in den ersten Zylinder hinüber, wo er längere Zeit über der Guttapercha verweilt. Dann wird er in den zweiten Zylinder zurückgedrückt und das spezifische Gewicht direkt mit einer in diesem befindlichen Spindel, die mit Thermometer versehen ist, abgelesen. Der Apparat steht in einem Holzgehäuse mit Glasscheiben vorn und hinten, auch ist dafür gesorgt, daß kein Äther verdunsten kann. In für diesen Spezialzweck angefertigten Tabellen liest man aus dem gefundenen Gewicht der ätherischen Harzlösung sofort den Harzgehalt in Prozenten ab.

5. Die Bestimmung des Erweichungspunktes stammt gleichfalls von Obach. Sie wird in folgender Weise ausgeführt. Gleiche Streifen verschiedener zu untersuchender Sorten, bezw. fertiger Waren werden in einem Rahmen durch Federn unter Tension erhalten. Der Apparat steht in einem mit Thermometer versehenen und geheizten Wasserbade und ist derart eingerichtet, daß in dem Augenblick, in dem die Feder die weichgewordene Guttapercha wegdrückt, ein elektrisches Läutewerk ertönt, worauf man die Temperatur abliest. Auch die Zeit, die eine geschmolzene Probe gebraucht, um wieder zu erhärten, wird gemessen.

6. Die außer dem Erweichungspunkt wichtigen mechanischen und physikalischen Prüfungen werden dem Gebrauchszweck entsprechend ausgeführt. Die Methoden sind die gleichen wie die bei den Kautschukwaren beschriebenen. Vor allem bedürfen die elektrischen Eigenschaften, der Isolationswiderstand, die Induktionskapazität und die Druckschlagfestigkeit, genauester Messung nach exakten Methoden. Gerade hierbei zeigen die verschiedenen Sorten stark voneinander abweichende Werte. Auf Einzelheiten derselben kann hier nicht eingegangen werden und muß auf das Spezialwerk von Obach verwiesen werden.

Anhang zur chemischen Analyse der Guttapercha. Eine von van Romburgh stammende, sehr wertvolle Untersuchungsmethode, bei der in einer Probe die mechanischen Verunreinigungen, Harz und Gutta bestimmt werden, ist die folgende:

1 g der zu untersuchenden Guttapercha wird in einem 100 ccm-Meßkölbchen mit 80 ccm Chloroform unter zeitweiligem Umschütteln ca. 1 Stunde am Rückflußkühler im Wasserbade erwärmt. Dann läßt man erkalten und füllt bis zur Marke mit Chloroform auf. Von der Mischung wird die Lösung schnell durch einen zuvor mit Chloroform

ausgezogenen Wattepfropfen, der in das Rohr eines Trichters gesteckt ist, abfiltriert. Das Trichterrohr soll ca. 20 cm lang sein und einen lichten Durchmesser von 3 mm haben. Die ersten 50 ccm des Filtrates bringt man in einen gewogenen, weithalsigen Erlenmeyerkolben, dessen Inhalt etwa 200 ccm beträgt. Dann destilliert man das Chloroform ab, wobei dafür gesorgt wird, daß der Rückstand als gleichmäßige Schicht an den Wandungen verteilt ist, und trocknet den in heißes Wasser gestellten Kolben in einem Strom trockener Kohlensäure. Das Gefäß wird nach dem Abkühlen gewogen. Die Gewichtszunahme des Kolbens gibt mit 2 multipliziert die Menge der löslichen Substanz. Die Differenz zwischen dem Gewicht der angewendeten Menge und dem der in Lösung gegangenen ist die mechanische Verunreinigung. Zur Bestimmung der Gutta, bezw. des Harzes wird das mit Inhalt gewogene Glaskölbchen dreimal am Rückflußkühler mit Aceton ausgekocht. Die Acetonlösung wird jedesmal abgegossen. Beim Kochen und beim Abgießen des Acetons ist darauf zu achten, daß die Masse sich nicht zu Klumpen zusammenballt, weil dadurch die Extraktion gehindert wird. Den Rückstand löst man wieder in Chloroform, um nochmals eine fest an der Wandung hängende dünne Schicht zu haben, und destilliert ab. Hiernach wird nochmals mit Aceton extrahiert, um sicher zu sein, daß alles Lösliche auch wirklich herausgenommen ist. Der nun verbleibende Rückstand wird im Kohlensäurestrom getrocknet und zur Wägung gebracht. Das Gelöste ist die Harzsubstanz und das Ungelöste die Gutta. Die Mengen werden mit 2 multipliziert auf Ausgangsmaterial minus Wasser berechnet.

b) Balata. Der einzige natürliche Ersatz für Guttapercha ist die Balata. Sie ist der geronnene Milchsaft eines gleichfalls zu den Sapotaceen gehörigen großen Baumes Mimusops Balata oder Sapota Mülleri. Die Mimusopeen sind weit verbreitet und kommen in Jamaika, Trinidad, Venezuela, Guajana, im Gebiet des Amazonenstromes und nach neueren Berichten auch in unseren afrikanischen Kolonien vor.

Die wertvolle Substanz der Balata ist eine Gutta neben sehr viel Harz.

Die Untersuchung schließt sich vollkommen den für Guttapercha gemachten Angaben an. Zu Isolierungszwecken wird unvermischte Balata ihres niedrigen Erweichungspunktes wegen nicht gebraucht.

In großer Menge dient sie für die Darstellung von Treibriemen.

Ätherische Öle.

Von

Dr. E. Gildemeister in Miltitz bei Leipzig.

Die auf den Nachweis von Verfälschungen gerichtete Untersuchung der ätherischen Öle wird teils auf physikalischem, teils auf chemischem Wege ausgeführt.

Zunächst wird durch Feststellung der physikalischen Eigenschaften ermittelt, ob das zu prüfende Öl von normaler Beschaffenheit ist; dies ist der Fall, wenn sämtliche Konstanten innerhalb der für reine Öle aufgestellten Grenzwerte liegen. Über die Qualität des Öles gibt in der Regel die chemische Untersuchung Auskunft; auch wird durch sie die Art und Menge einer etwaigen Verfälschung gefunden.

Zur physikalischen Prüfung gehören die Bestimmungen des spezifischen Gewichts, des optischen Drehungsvermögens und der Löslichkeit in Alkohol von verschiedener Stärke, mitunter auch die des Erstarrungspunktes, der Siedetemperatur oder des Verdampfungsrückstandes. Die gebräuchlichen Fälschungsmittel wie Spiritus, fettes Öl, Petroleum, Terpentinöl, Zedernholzöl etc. werden fast immer eine oder mehrere der physikalischen Konstanten ändern und dadurch entdeckt werden. So vermindert beispielsweise Terpentinöl, wenn es Pomeranzenöl zugesetzt wird, dessen Drehungsvermögen; Zedernholzöl hebt die Löslichkeit des Lavendelöls in 70-proz. Alkohol auf; die Verfälschung eines jeden ätherischen Öles mit Spiritus hat die Erniedrigung des spezifischen Gewichts zur Folge; durch Petroleum wird der Erstarrungspunkt des Sternanisöles heruntergesetzt und die Löslichkeit in 90-proz. Alkohol beeinträchtigt, und so fort.

Der physikalischen Untersuchung schließt sich die chemische an. Liegt ein Verdacht auf eine bestimmte Verfälschung vor, so sucht man das Fälschungsmittel möglichst zu isolieren und zu identifizieren. Selbst wenn das Öl normal befunden wird, ist häufig noch eine Qualitätsbestimmung wünschenswert. Welche der im folgenden beschriebenen Verfahren anzuwenden sind, hängt von der Zusammensetzung des be-

treffenden Öles ab. Einige Öle haben Alkohole, andere Ester, Aldehyde, Phenole oder Ketone als hauptsächlichste, den Wert bestimmende Bestandteile, durch deren quantitative Ermittlung man nicht nur Auskunft über normale oder anormale Beschaffenheit, sondern auch über die Qualität erhält. So ist von zwei unverfälschten Lavendelölen dasjenige das bessere, das den höheren Estergehalt besitzt; Kassiaöl wird nach seinem Aldehydgehalt, Nelkenöl nach seinem Phenolgehalt bewertet.

Feststellung der physikalischen Konstanten.

Spezifisches Gewicht. Die Ermittlung des spezifischen Gewichts geschieht, wenn genügend Untersuchungsmaterial vorhanden ist, am bequemsten mit einer Senkwage nach Mohr oder Westphal; reicht die Menge des Öles hierzu nicht aus, so bedient man sich eines Pyknometers unter genauer Einhaltung einer Temperatur von + 15° C.

Optisches Drehungsvermögen. Das Rotationsvermögen der ätherischen Öle kann in jedem für Natriumlicht eingerichteten Polarisationsapparate ausgeführt werden; besonders zu empfehlen ist der Laurentsche Halbschattenapparat. Bei dunklen Ölen benutzt man, um ein Verdünnen mit einem Lösungsmittel zu umgehen, kurze Beobachtungsröhren von 50 und 20 mm Länge. Man bezeichnet mit α_D den im 100 mm-Rohr direkt abgelesenen Drehungswinkel, mit $(\alpha)_D$ das nach der Formel $(\alpha)_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$ berechnete spezifische Drehungsvermögen[1]). Hierbei bedeutet l die Rohrlänge in Millimetern und d das spez. Gewicht der Flüssigkeit. Im allgemeinen ist es nicht notwendig, eine bestimmte Temperatur innezuhalten, nur bei einzelnen Ölen, wie Zitronen- und Pomeranzenöl, führt man die Bestimmung bei + 20° aus, oder rechnet das bei einem anderen Wärmegrade erhaltene Resultat auf 20° um.

Löslichkeit. Zu den gebräuchlichen Löslichkeitsbestimmungen der ätherischen Öle wird hauptsächlich Alkohol von 70, 80 und 90 Volumprozenten angewandt. Man fügt zu 1 ccm des in einem graduierten Meßzylinderchen befindlichen Öles so lange Alkohol von bestimmter Stärke tropfenweise hinzu, bis Lösung erfolgt. Meist wird die Flüssigkeit auch dann klar bleiben, wenn weitere Mengen des Lösungsmittels zugesetzt werden, in einzelnen Fällen tritt aber selbst bei reinen Ölen später wieder eine opalisierende Trübung ein. Enthält das zu prüfende Öl Petroleum, so scheidet sich dieses nach längerem Stehen an der Oberfläche der Flüssigkeit in Tropfen ab, während fettes Öl sich am

[1]) Vergl. H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. 2. Aufl. Braunschweig, 1898.

Boden des Gefäßes ansammelt. Zedernholz-, Kopaivabalsam-, Gurjunbalsamöl, sowie auch Terpentinöl sind ziemlich schwer in Alkohol löslich und machen sich durch diese Eigenschaft bemerkbar, wenn sie anderen leichter löslichen Ölen in betrügerischer Absicht zugesetzt sind.

Erstarrungspunkt. Der im Laboratorium von Schimmel & Co. (Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1898, 49) zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von ätherischen Ölen (z. B. Anisöl, Sternanisöl, Fenchelöl) benutzte Apparat ist dem bekannten Beckmannschen Apparate zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung nachgebildet und hat die aus Fig. 72 ersichtliche Form. Das Batterieglas *A* dient zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit oder des Kältegemisches. Das in dem Metalldeckel hängende Glasrohr *B* bildet einen Luftmantel um das Gefrierrohr *C* und verhindert das vorzeitige Erstarren des zu prüfenden Öles. Das Gefrierrohr *C* ist oben weiter und wird an der Stelle enger, wo es auf dem Rande des Rohres *B* aufliegt. Zur Fixierung von *C* sind im Rohre *B*, ca. 5 cm unter seinem oberen Ende, drei nach innen gerichtete Glaseinstülpungen angebracht. Das in halbe Grade eingeteilte Thermometer wird in einer Metallscheibe durch drei Federn, in denen es sich leicht verschieben läßt, festgehalten.

Fig. 72.

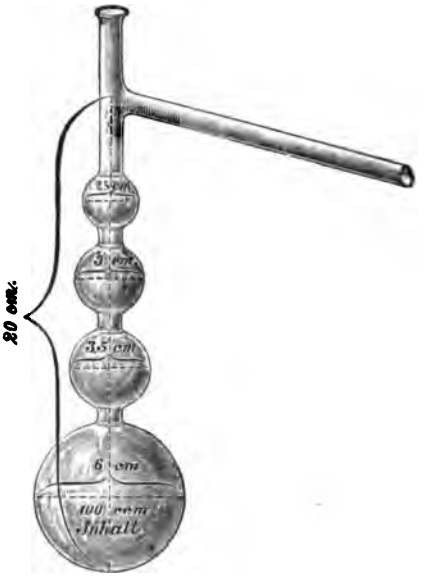
Zur Ausführung der Bestimmung füllt man bei Anis- und Sternanisöl das Batterieglas mit kaltem Wasser und Eisstücken, bei Fenchelöl aber mit einer aus Eis- und Kochsalz hergestellten Kältemischung. Dann gießt man in das Gefrierrohr so viel von dem zu untersuchenden Öle, daß es etwa 5 cm hoch darin steht, und bringt das Thermometer, das an keiner Stelle die Wand berühren darf, in die Flüssigkeit. Während des Abkühlens ist das überkaltete Öl vor Erschütterungen, die vorzeitiges Erstarren hervorbringen würden, zu schützen. Ist das Thermometer etwa 10° unter dem Erstarrungspunkt, also bei Anis- und Sternanisöl auf 6—8° gesunken, so sucht man durch Reiben und Kratzen mit dem Thermometer an der Gefäßwand die Krystallisation einzuleiten. Sollte das auf diese Weise nicht gelingen, so bringt man ein Kryställchen von erstarrtem Öl oder etwas festes Anethol in die Flüssigkeit, worauf das Erstarren unter starker Wärmeentwickelung vor sich geht. Das Fest-

werden beschleunigt man durch fortwährendes Rühren mit dem Thermometer, dessen Quecksilberfaden schnell steigt und endlich ein Maximum erreicht, das man den Erstarrungspunkt des Öles nennt.

Steht ein solcher Apparat nicht zur Verfügung, so kann, wenn die Menge des zu untersuchenden Öles nicht zu klein ist, d. h. mindestens 100 g beträgt, die Bestimmung in einer gewöhnlichen Flasche, die durch Einstellen in ein Kältegemisch abgekühlt wird, ausgeführt werden. Die Resultate stimmen mit den in dem oben beschriebenen Apparate erhaltenen gut überein.

Fraktionierte Destillation. Die fraktionierte Destillation findet Anwendung, wenn es sich darum handelt, einen bestimmten Bestandteil eines Öles zu isolieren oder einzelne Anteile voneinander zu trennen. Zur wissenschaftlichen Untersuchung ist eine sehr oft wiederholte Fraktionierung mit komplizierten Fraktionsaufsätzen erforderlich, um eine, mitunter noch recht unvollkommene, Trennung der verschieden siedenden Bestandteile herbeizuführen. Bei der Prüfung auf Verfälschung dient die fraktionierte Destillation häufig zur Isolierung von Verfälschungsmitteln, wie Alkohol, Petroleum, Terpentinöl und anderen. Zitronenöl, Rosmarinöl und Spiköl werden auf Terpentinöl geprüft, indem man von dem Öle 10 oder 50 Proz. abdestilliert, um aus dem Drehungsvermögen des Destillates eine etwaige Verfälschung zu ermitteln. Will man hierbei übereinstimmende Resultate erhalten, so müssen stets Destillationskölbchen von gleicher Größe benutzt werden, in denen die Fraktionierung so ausgeführt wird, daß das Destillat Tropfen für Tropfen niederfällt.

Fig. 73.



Der bei der Prüfung der genannten drei Öle im Laboratorium von Schimmel & Co. (Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1898, 46) angewandte Ladenburgsche Fraktionskolben hat die aus Fig. 73 ersichtliche Form und Größe.

Die Siedepunktsangaben dieses Abschnittes beziehen sich auf Bestimmungen, bei denen sich der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Dampf befindet.

Chemische Untersuchungsmethoden.

Bestimmung des Gehalts an Estern durch Verseifen. Die Ester der Alkohole $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$ gehören wegen ihres Wohlgeruches zu den wertvollsten Bestandteilen der ätherischen Öle. Linalylacetat ist der Hauptgeruchsträger des Bergamottöls, des Petitgrain- und des Lavendelöls, Bornylacetat verleiht den Fichtennadelölen ihr charakteristisches Aroma, Menthylacetat findet sich im Pfefferminzöl und so weiter. Alle diese Ester lassen sich leicht durch alkoholisches Kali verseifen und quantitativ bestimmen, und zwar in derselben Weise, wie dies bei der Analyse der Fette gebräuchlich ist.

Man unterscheidet Säurezahl (S.-Z.), Esterzahl (E.-Z.) und Verseifungszahl (V.-Z.). Die Säurezahl drückt aus, wie viel mg KOH notwendig sind, um die in 1 g Öl enthaltene Menge freier Säure zu neutralisieren. Die Esterzahl gibt das zur Verseifung des in 1 g Öl enthaltenen Esters verbrauchte Kali in Milligrammen an. Mit Verseifungszahl bezeichnet man die Summe von Säurezahl und Esterzahl. Da die ätherischen Öle gewöhnlich nur sehr wenig freie Säure enthalten, so kann man diese im allgemeinen vernachlässigen.

Die Verseifung führt man in einem 100 ccm enthaltenden weithalsigen Kölbchen aus Kaliglas aus. Ein etwa 1 m langes, durch einen durchbohrten Stopfen gestecktes Glasrohr dient als Rückflußkühler. In ein solches Kölbchen wiegt man etwa 2 g Öl auf 1 cg genau ab und fügt 10—20 ccm alkoholische Halbnormal-Kalilauge hinzu. Zuvor hat man das mit etwas alkoholischer Phenolphtaleinlösung versetzte Öl auf freie Säure geprüft. Man erhitzt das Kölbchen mit aufgesetztem Kühlrohr eine halbe bis eine Stunde auf dem Dampfbade, verdünnt nach dem Erkalten den Kolbeninhalt mit etwa 50 ccm Wasser und titriert den Überschuß von Lauge mit Halbnormalschwefelsäure zurück.

Um aus der gefundenen Verseifungszahl den Gehalt eines Öls an Linalyl-, Geranyl- oder Bornylacetat ($C_{10}H_{17}OCH_3CO$, Mol.-Gew. 196) zu berechnen, wendet man folgende Gleichung an: $\frac{196 \times \text{V.-Z.}}{560} = \text{Proz. Ester.}$

Bei den Essigestern von Alkoholen der Formel $C_{10}H_{19}OCH_3O$ (Mol.-Gew. 198) wie Menthol, Citronellol etc. ist der Estergehalt in Prozenten ausgedrückt $= \frac{198 \times \text{V.-Z.}}{560}$.

Um den Gehalt an Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ (Mol.-Gew. 154), $C_{10}H_{20}O$ (Mol.-Gew. 156) und $C_{15}H_{26}O$ (Mol.-Gew. 222) zu finden, dienen die Formeln:

$$\frac{154 \times \text{V.-Z.}}{560}, \quad \frac{156 \times \text{V.-Z.}}{560} \text{ und } \frac{222 \times \text{V.-Z.}}{560}.$$

Bestimmung des Gehalts an freien Alkoholen durch Acetylieren. Die als Ester in ätherischen Ölen vorkommenden Alkohole $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$ und $C_{15}H_{26}O$ sind auch häufig im freien Zustande anzutreffen, z. B. Borneol, Geraniol, Terpineol, Linalool, Thujylalkohol, Menthol, Citronellol, Santalol. Zur quantitativen Bestimmung benutzt man ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, mit dem sie sich beim Erhitzen zu Essigsäureestern umsetzen:

$$C_{10}H_{18}O + (CH_3CO)_2O = C_{10}H_{17}OCH_3CO + CH_3COOH.$$

Quantitativ erfolgt diese Umwandlung nur bei Borneol, Geraniol, Menthol, Citronellol und Santalol. Linalool und Terpineol werden jedoch beim Kochen mit Acetanhydrid teilweise unter Wasserabspaltung zersetzt. Zur quantitativen Acetylierung (Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1894, 65) werden 10—20 ccm des Öles mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1—2 g trocknem Natriumacetat in einem mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenen Kölbchen (Fig. 74) 1—2 Stunden im gleichmäßigen Sieden erhalten. Nach dem Erkalten setzt man zu dem Kolbeninhalt etwas Wasser und erwärmt $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen, scheidet darauf das Öl im Scheidetrichter ab und wäscht so lange mit Sodalösung und Wasser nach, bis die Reaktion neutral ist.

Fig. 74.

Von dem mit wasserfreiem, schwefelsaurem Natron getrockneten, acetylierten Öle werden 2 g nach dem auf Seite 372 beschriebenen Verfahren verseift. Die der Verseifungszahl entsprechende Menge des im ursprünglichen Öle enthaltenen Alkohols berechnet man nach folgenden Gleichungen:

1. Proz. Alkohol $C_{10}H_{18}O$ im ursprünglichen Öle $= \dfrac{a \times 15{,}4}{s - (a \times 0{,}042)}$

2. - - $C_{10}H_{20}O$ - - - $= \dfrac{a \times 15{,}6}{s - (a \times 0{,}042)}$

3. - - $C_{15}H_{24}O$ - - - $= \dfrac{a \times 22{,}0}{s - (a \times 0{,}042)}$

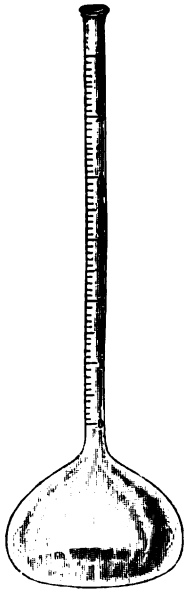
In diesen Formeln bezeichnet a die Anzahl der verbrauchten ccm Normalkalilauge, s die Menge des zur Verseifung verwandten acetylierten Öles in Grammen.

Aldehydbestimmung durch die Bisulfitmethode von Schimmel & Co. Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft einiger Aldehyde, mit

Natriumbisulfit wasserlösliche Verbindungen einzugehen. Schüttelt man aldehydreiche Öle wie Kassiaöl, Ceylonzimtöl (Zimtaldehyd) oder Lemongrasöl (Citral) mit heißer konzentrierter Natriumbisulfitlösung durch, so geht der gesamte Aldehyd in die wäßrige Lösung, während die übrigen Anteile des Öles als wasserunlösliche Schicht obenauf schwimmen. Die Volumenabnahme, die das Öl bei diesem Prozeß erlitten hat, entspricht seinem Gehalt an Aldehyd.

Zur Bestimmung (Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1890, 12) verwendet man ein besonderes Glaskölbchen (Kassiakölbchen, Aldehydkölbchen, Fig. 75) von ungefähr 100 ccm Inhalt, das mit einem ca. 13 cm langen Hals von 8 mm lichter Weite versehen ist, der in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist. Der Hals faßt etwas über 6 ccm; der Nullpunkt der Skala befindet sich ein wenig oberhalb der Stelle, wo der Kolben in den Hals übergeht.

Fig. 75.



In dieses Kölbchen mißt man mit einer Pipette genau 10 ccm Öl ab, setzt die gleiche Menge einer ungefähr 30-proz. Lösung von Natriumbisulfit (saures schwefligsaures Natron) hinzu, schüttelt um und setzt es in ein kochendes Wasserbad. Nachdem das anfangs entstehende Gerinnsel flüssig geworden ist, fügt man nach und nach unter fortwährendem Erwärmen im Wasserbade und häufigem Umschütteln so viel Bisulfitlösung hinzu, bis das Kölbchen zu stark drei Vierteln gefüllt ist. Dann erwärmt man noch einige Zeit im Wasserbade, bis keine festen Partikelchen mehr in der Flüssigkeit schwimmen, die Salzlösung mit einem klaren Öl überschichtet und der Geruch nach Aldehyd verschwunden ist.

Nach dem Erkalten füllt man das Kölbchen mit Bisulfitlösung auf, so daß das Öl in den Hals steigt und die untere Grenze der Ölschicht genau mit dem Nullpunkte der Skala auf dem Flaschenhalse abschneidet. Die Anzahl ccm der nicht aldehydischen Bestandteile liest man auf der Skala ab und findet durch Subtraktion von 10 den Aldehydgehalt.

Nach diesem Verfahren läßt sich der Gehalt nur bei solchen Ölen genauer bestimmen, die relativ reich an Aldehyd sind, wie Kassiaöl, Zimtöl und Lemongrasöl. Ganz unzureichend ist aber diese Bestimmung bei Zitronenöl, das nur geringe Mengen (5—8 Proz.) Aldehyde enthält.

Phenolbestimmung. Zur annähernd genauen Bestimmung schüttelt man ein abgemessenes Quantum des zu untersuchenden Öles mit dünner

(höchstens 5-proz.) Natronlauge aus. Die Volumverminderung des Öles zeigt dann die Menge der vorhandenen Phenole an. Zu dem Zwecke wird eine 60 ccm haltende Bürette bis zu dem den zehnten Kubikzentimeter bezeichnenden Teilstrich mit 5-proz. Natronlauge angefüllt. Dann schichtet man 10 ccm des zu untersuchenden Öls darüber, verschließt die Bürette mit einem gut passenden Kork, schüttelt kräftig um und läßt 12—24 Stunden stehen. Etwa an den Glaswänden haftende Ölteilchen löst man durch Klopfen und Drehen der Bürette. Ist die Laugenschicht klar geworden, so liest man die Menge der nicht aus Phenolen bestehenden Bestandteile an der Skala ab.

Statt einer Bürette kann man auch das auf der vorigen Seite abgebildete Kassiakölbchen zu den Phenolbestimmungen benutzen.

Nachweis von Spiritus. Auf die bei ätherischen Ölen häufig vorkommende Verfälschung mit Spiritus wird man zuerst durch die Erniedrigung des spezifischen Gewichts aufmerksam.

In Wasser fallende Tropfen eines spiritushaltigen Öles bleiben nicht, wie es bei reinen Ölen der Fall ist, klar und durchsichtig, sondern sie erscheinen undurchsichtig und milchig getrübt.

Um den Alkohol zu trennen und zu identifizieren, erhitzt man das verdächtige Öl bis zum beginnenden Sieden, fängt die zuerst übergegangenen Tropfen in einem Reagensglase auf und filtriert, um mitübergerissene Öltröpfchen zu entfernen, durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter. Nachdem das Filtrat mit verdünnter Kalilauge stark alkalisch gemacht ist, versetzt man es nach dem Erwärmen auf 50—60° bis zur bleibenden Gelbfärbung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium. Bei Gegenwart von Alkohol scheiden sich nach einiger Zeit auf dem Boden der Flüssigkeit Kryställchen von Jodoform ab. Zu berücksichtigen ist, daß auch Aceton, Essigäther sowie niedere Aldehyde unter den gleichen Bedingungen die Jodoformreaktion geben.

Schüttelt man in einem graduierten Zylinder ein abgemessenes Quantum eines spiritushaltigen Öles mit Wasser durch, so entspricht die Zunahme der Wasserschicht ungefähr der Menge des anwesenden Spiritus. Aus dem Wasser kann man den Alkohol durch Destillation absondern und in der oben beschriebenen Weise kennzeichnen.

Der Alkoholgehalt eines verfälschten Öles läßt sich auch durch Vergleich der spezifischen Gewichte des Öles, vor und nach dem Ausschütteln mit Wasser, ermitteln.

Nachweis von fettem Öl. Gibt ein ätherisches Öl selbst mit größeren Mengen 90-proz. Alkohols keine klare Lösung und hinterläßt es beim Verdunsten auf Schreibpapier einen dauernden Fettfleck, so kann man ziemlich sicher auf eine Verfälschung mit fettem Öl schließen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß besonders die durch Pressung ge-

wonnenen Agrumenöle, z. B. Bergamott-, Zitronen- und Pomeranzenöl, auf Papier ähnliche dauernde Flecken hervorrufen; diese Öle sind aber löslich in 90-proz. Alkohol und der Flecken rührt nicht von fettem Öle her. Zum Nachweis des fetten Öles destilliert man das flüchtige Öl mit Wasserdampf, den man hindurchleitet, ab oder verdunstet es in einem Schälchen auf dem Wasserbade. Der Rückstand ist, wenn er aus Fett besteht, unlöslich in 70- und 90-proz. Alkohol (nur Rizinusöl ist löslich in 90-proz. Alkohol, unlöslich jedoch in 70-proz.); er entwickelt, wenn er mit Kaliumbisulfat im Reagensrohre erhitzt wird, stechende Dämpfe von Akrolein, läßt sich mit alkoholischer Kalilauge verseifen und liefert eine zwischen 180 und 200 liegende Verseifungszahl.

. ***Nachweis von Mineralöl.*** Petroleum, Mineralöl oder Mineralölfraktionen sind selbst im stärksten Alkohol so gut wie unlöslich, weshalb sie in ätherischen Ölen leicht zu entdecken sind. Das anfangs trübe Gemisch eines mit Mineralöl verfälschten ätherischen Öles mit 90-proz. Alkohol klärt sich schnell beim Stehen und das abgeschiedene Mineralöl schwimmt als ölige Schicht auf dem Spiritus. Das mit Alkohol wiederholt ausgewaschene Mineralöl wird als solches durch seine Beständigkeit gegen Kalilauge, sowie gegen konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure erkannt.

Nachweis von Terpentinöl. Die häufigste, bei ätherischen Ölen beobachtete Verfälschung besteht in einem Zusatz von Terpentinöl. Der Nachweis wird bei solchen Ölen, die im reinen Zustande kein Pinen — den Hauptbestandteil des Terpentinöls — enthalten, dadurch geführt, daß man diesen Kohlenwasserstoff durch oft wiederholte fraktionierte Destillation isoliert, indem man die um 160° siedenden Anteile getrennt auffängt und durch charakteristische Derivate identifiziert. Hierzu sind besonders geeignet das Nitrosochlorid und die daraus dargestellten Basen Pinennitrolbenzylamin oder -piperidin.

Nach der Vorschrift von Wallach (Liebigs Annalen 245 (1888), 251; 253 (1889), 251) werden je 50 g der betreffenden Fraktion, Eisessig und Äthylnitrit (oder Amylnitrit) durch eine Kältemischung gut abgekühlt und in das Gemenge nach und nach 15 ccm rohe (33-proz.) Salzsäure eingetragen. Das Nitrosochlorid scheidet sich bald krystallinisch ab; durch Absaugen mit der Wasserstrahlluftpumpe und Auswaschen mit kaltem Alkohol wird es genügend rein erhalten, um weiter verarbeitet zu werden. Ein Teil des Nitrosochlorids wird mit Kalilauge verseift und in das bei 132° schmelzende Nitrosopinen (Wallach und Lorentz, Liebigs Annalen 258 (1891), 198) übergeführt. Zu einem andern Teile setzt man eine überschüssige alkoholische Lösung von Benzylamin oder Piperidin (Wallach, Liebigs Annalen 245 (1888), 253; 252 (1889), 130) erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und scheidet

das entstandene Nitrolamin durch Zusatz von Wasser aus; der Schmelzpunkt des Pinennitrolpiperidins liegt bei 118—119°, der des Pinennitrolbenzylamins bei 122—123°.

Bei ätherischen Ölen, die Pinen als natürlichen Bestandteil enthalten, wird die Verfälschung mit Terpentinöl durch die Veränderung der physikalischen Konstanten, wie spezifisches Gewicht, Löslichkeit und Drehungsvermögen erkannt. In Bezug auf das optische Verhalten ist zu beachten, daß es sowohl rechts- wie linksdrehendes Terpentinöl gibt.

Konstanten und Eigenschaften einer Anzahl der für Handel und Industrie wichtigeren[1]) ätherischen Öle.

Anisöl. Aus den Früchten von Pimpinella Anisum L. $d_{20°}$ 0,980—0,990; α_D links, bis $-1°\,50'$ (mit Fenchelöl oder Fenchelstearopten versetztes Öl dreht rechts); löslich in $1^1/_2$—3 Vol. 90-(Vol.)-proz. Alkohols; Erstarrungspunkt (siehe S. 370) + 17 bis + 19°. Bei mangelhafter Aufbewahrung sinkt der Erstarrungspunkt bis unter 0°; gleichzeitig wird das Öl durch Bildung von Anisaldehyd schwerer als Wasser.

Anethol $C_{10}H_{12}O$. $d_{25°}$ 0,984—0,986; α_D + — 0°; $n_{D_{25°}}$ 1,559 bis 1,561; Erstarrungspunkt 21—22°; Schmelzpunkt 22,5—23°; Siedepunkt (760 mm) 233—233,5°; löslich in 2—3 Vol. 90-proz. Alkohols.

Bayöl. Aus den Blättern von Myrcia acris Wight. d_{15_0} 0,965—0,985; α_D links, bis — 2°. Meist nicht klar löslich in 90-proz. Alkohol. Eugenolgehalt 59—65 Proz. Die Bestimmung des Eugenols geschieht auf die unter Nelkenöl angegebene Weise.

Bergamottöl. Das aus den Fruchtschalen von Citrus Bergamia Risso gepreßte Öl. Farbe grün oder gelbbraun; $d_{15°}$ 0,881—0,886; α_D + 8 bis + 24°; löslich in $^1/_2$ und mehr Vol. 90-proz. Alkohols. Gehalt an Linalylacetat (s. S. 372) 35—40 Proz; Verdampfungsrückstand 5—6 Proz. Zu seiner Bestimmung wägt man etwa 5 g Öl (auf 1 cg genau) in einem Glasschälchen ab, erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Zurückbleibende den Geruch nach Bergamottöl vollständig verloren hat, und wägt das vorher tarierte Schälchen nach dem Erkalten mit dem Rückstande. Dieser beträgt mehr als 6 Proz., wenn fettes Öl zugegen ist. Rektifiziertes Bergamottöl ist farblos und ist ohne nennenswerten Rückstand flüchtig.

---

[1]) Da es nicht angängig ist, alle ätherischen Öle hier aufzuführen, so muß auf das ausführliche Werk: „Die ätherischen Öle" von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Berlin, Julius Springer, 1899 verwiesen werden. Dort finden sich auch nähere Angaben über Herkunft, Gewinnung, Zusammensetzung, Handelssorten u. s. w.

Bittermandelöl. Aus den vom fetten Öle befreiten bitteren Mandeln von Prunus Amygdalus Stokes oder Aprikosenkernen von Prunus Armeniaca L. durch Gärung und darauf folgende Destillation.

Blausäurehaltiges Bittermandelöl. d_{15^0} 1,045—1,070, bei starkem Blausäuregehalt ist das spezifische Gewicht höher; α_D inaktiv oder fast inaktiv; löslich in 1—2 Vol. 70-proz. Alkohols.

Blausäurefreies Bittermandelöl. d_{15^0} 1,050—1,055; Siedepunkt 179°. Zur Unterscheidung des blausäurefreien Bittermandelöls von blausäurehaltigem werden 10—15 Tropfen des betreffenden Öls mit 2—3 Tropfen ca. 30-proz. oder einer entsprechenden Menge verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Nach Hinzufügen einiger Tropfen oxydhaltiger Ferrosulfatlösung schüttelt man abermals um und säuert mit verdünnter Salzsäure an, worauf sich der Eisenoxyduloxydniederschlag löst und bei Gegenwart von Blausäure die charakteristische blaue Fällung von Berlinerblau eintritt.

Für die quantitative Blausäurebestimmung in ätherischen Ölen sind verschiedene maßanalytische Methoden vorgeschlagen worden, die aber teilweise recht schlechte Resultate liefern. Am meisten bewährt hat sich das folgende gewichtsanalytische Verfahren: Man wägt ca. 1 g Öl genau ab, löst es in der 10—20-fachen Menge Alkohols und fügt 10 g chlorfreier alkoholischer Ammoniaklösung zu. Nach kurzem Stehen setzt man eine wäßrige Lösung von 1 g Silbernitrat hinzu und säuert mit Salpetersäure an. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, sammelt man das Cyansilber auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht es sorgfältig mit Wasser aus und trocknet es bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

Der so erhaltene Silberniederschlag enthält die gesamte in dem Öle enthaltene Blausäure, während ohne die vorhergehende Behandlung mit Ammoniak, durch die das Phenyloxyacetonitril erst aufgeschlossen wird, nur ein Teil der Blausäure bestimmt würde.

Die Berechnung geschieht nach der Gleichung:

$$\underset{(Ag\,CN)}{134} : \underset{CN\,H}{27} = \text{gefundene Menge } Ag\,CN : x.$$

Nachweis von Chlor. Bei der Darstellung des künstlichen Bittermandelöls oder Benzaldehyds aus Benzylchlorid oder Benzylidenchlorid gelangen stets größere oder kleinere Mengen gechlorter Produkte hinein. Da der künstliche Benzaldehyd vielfach zum Verfälschen des echten Bittermandelöls verwendet wird, so kann man seine Gegenwart durch den Nachweis von Chlor dartun. Ebenso ist auch der synthetisch dargestellte Zimtaldehyd manchmal chlorhaltig, und die Auffindung von Chlor im Zimtöl würde eine Verfälschung mit dem künstlichen Alde-

hyd beweisen. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß gegenwärtig auch synthetischer, chlorfreier Benz- und Zimtaldehyd im Handel sind.

Zum Chlornachweis wird ein 5×6 cm großes, fidibusartig zusammengefaltetes Stückchen Filtrierpapier mit dem zu untersuchenden Öl getränkt und der Überschuß an Öl durch zweimaliges kurzes Schwenken mit der Hand abgeschleudert. Das so präparierte Papier wird in eine kleine Porzellanschale, die in einer größeren von etwa 20 cm Durchmesser steht, gebracht und angezündet. Dann wird schnell ein bereit gehaltenes, etwa 2 l fassendes, innen mit destilliertem Wasser befeuchtetes Becherglas darübergestürzt. Die Verbrennungsgase schlagen sich an den feuchten Wänden des Becherglases nieder und werden mit 10 ccm destillierten Wassers auf ein Filter gespült. Das Filtrat darf nach Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung, noch viel weniger aber einen Niederschlag von Chlorsilber geben. Echtes, d. h. auf natürlichem Wege aus Mandeln oder Pfirsichkernen destilliertes Öl gibt niemals eine Chlorreaktion.

Diese Prüfungsmethode hat sich als untrüglich erwiesen. Der Sicherheit wegen mache man bei jeder Begutachtung die Gegenprobe mit reinem Destillat, da Täuschungen vorkommen können, wenn das Wasser und die Gefäße nicht vollständig frei von Salzsäureverbindungen sind.

Eucalyptus-Globulusöl. Aus den Blättern von Eucalyptus Globulus Labill. $d_{15°}$ 0,910—0,930; α_D + 1 bis + 15°; löslich in 2—4 Vol. 70-proz. Alkohols. Auf Verfälschung mit dem minderwertigen (linksdrehenden), fast ganz aus Phellandren, $C_{10}H_{16}$, bestehenden Öle von Eucalyptus amygdalina Labill. prüft man, indem man in einem Reagensglase das mit dem doppelten Vol. Petroläther verdünnte Öl mit einer konzentrierten wäßrigen Auflösung von Natriumnitrit versetzt. Fügt man nun Essigsäure in kleinen Portionen hinzu, so bilden sich bei Gegenwart von Phellandren flockige Ausscheidungen von Phellandrennitrit.

Eukalyptol. Cineol. $C_{10}H_{18}O$. $d_{15°}$ 0,928—0,930; α_D + — 0°; Siedepunkt 176—177°; $n_{D_{20°}}$ 1,458; Schmelzpunkt — 1°.

Fenchelöl. Aus den Früchten von Foeniculum vulgare Gaertn. $d_{15°}$ 0,965—0,977; α_D + 12 bis + 18°, selten höher; löslich in 5—8 Vol. 80-proz. (event. mit Trübung) und in 1 Vol. 90-proz. Alkohols. Erstarrungspunkt (siehe S. 370) nicht unterhalb + 5°.

Geraniumöl. Aus den Blättern verschiedener Pelargoniumarten. (Palmarosaöl wird fälschlich auch als türkisches oder indisches Geraniumöl bezeichnet.) $d_{15°}$ 0,890—0,907; α_D — 6 bis — 16°. S.-Z. 3—12; E.-Z. 42—78; löslich in 3 Vol. 70-proz. Alkohols (event. unter Paraffinabscheidung).

Kassiaöl. Chinesisches Zimtöl. Aus den Blättern des chinesischen Zimtstrauches, Cinnamonum Cassia Bl. $d_{15°}$ 1,055—1,070; inaktiv

oder schwach links oder rechtsdrehend; löslich in 2—3 Vol. 70-proz. Alkohols und mehr, meist mit Opaleszenz. Zimtaldehydgehalt (s. S. 374) 75—90 Proz. Der bei der Destillation in einem mit niedrig angeschmolzenem Rohr versehenen Fraktionskölbchen verbleibende Rückstand beträgt 6—8, höchstens 10 Proz. Er muß breiartig, darf aber nicht hart und spröde sein, was der Fall ist, wenn das Öl mit Kolophonium verfälscht war. Diesen Zusatz kann man auch folgendermaßen nachweisen: Man setzt zu einer Lösung von 1 Vol. Kassiaöl in 3 Vol. 70-proz. Alkohols tropfenweise bis zu $^1/_2$ Vol. einer bei Zimmertemperatur gesättigten, frisch bereiteten Lösung von Bleiacetat in 70-proz. Alkohol hinzu. Ein hierbei entstehender Niederschlag ist auf zugesetztes Kolophonium zurückzuführen.

Kümmelöl. Aus den Früchten von Carum Carvi L. $d_{15°}$ 0,907—0,915; α_D + 70 bis 80°; löslich in 3—10 Vol. 80-proz. oder 1 Vol. 90-proz. Alkohols.

Carvol. Carvon. $C_{10}H_{14}O$ (das Kümmelöl des Deutschen Arzneibuchs) $d_{15°}$ 0,964—0,966; α_D + 58 bis + 60°; löslich in 16—20 Vol. 50-proz. Alkohols bei 20° C. oder in $^1/_2$—2 Vol. 70-proz. Alkohols; $n_{D_{20°}}$ 1,497—1,500.

Lavendelöl. Aus den Blüten von Lavandula officinalis Chaix. $d_{15°}$ 0,883—0,895; α_D — 3 bis — 9°; löslich in 3 Vol. 70-proz. Alkohols; Gehalt an Linalylacetat 30—40 Proz. und mehr (Bestimmung s. S. 372).

Die steueramtliche Vorschrift zur Untersuchung des als Denaturierungsmittel zu verwendenden Lavendelöls, die jedoch nicht hinreicht, verfälschte Öle von reinen zu unterscheiden, lautet: Die Dichte des Lavendelöls soll bei 15° zwischen 0,880 und 0,900 liegen; 10 ccm Lavendelöl sollen bei 20° in 30 ccm Branntwein von 63 Gewichtsprozent klar löslich sein.

Lemongrasöl. Aus dem Kraute von Andropogon citratus D. C. $d_{15°}$ 0,895—0,905; α_D rechts oder links + 1° bis — 5°; löslich in 2—3 Vol. 70-proz. Alkohols, bei weiterem Zusatz zuweilen leichte Trübung. Citralgehalt (bestimmt nach der Bisulfitmethode S. 373) 70—85 Proz.

Citral $C_{10}H_{16}O$. $d_{15°}$ 0,892—0,895; α_D + — 0°; $n_{D_{20°}}$ 1,4880 bis 1,4886; Siedepunkt 228—229°.

Linaloeöl. Aus dem Holze verschiedener Arten der Gattung Bursera. $d_{15°}$ 0,875—0,890; α_D — 3 bis — 5°; V.-Z. 1—25; löslich in 2 Vol. 70-proz. Alkohols.

Muskatnußöl. Destillat der Muskatnüsse von Myristica fragrans Houtt. $d_{15°}$ 0,870—0,925; α_D + 7 bis + 30°; löslich in 1 bis 3 Vol. 90-proz. Alkohols.

Nelkenöl. Aus den getrockneten Blütenknospen des Nelkenbaumes, Eugenia caryophyllata Thunb. $d_{15°}$ 1,044—1,070; α_D bis — 1° 15′;

löslich in 1—2 Vol. 70-proz. Alkohols. Eugenolgehalt 75—90 und mehr Proz.

Nelkenstielöl wird aus den Nelkenstielen destilliert. $d_{15°}$ 1,040—1,065; Drehung und Löslichkeit wie bei Nelkenöl. Eugenolgehalt 85—95 Proz.

Die Bestimmung des Eugenols geschieht entweder mit 3-proz. Natronlauge im Kassiakölbchen (Fig. 75 S. 374) oder nach dem verbesserten Thomsschen Verfahren (Archiv der Pharmarcie 241 (1903) 592), welches erlaubt, auch das als Ester im Öle enthaltene Eugenol mit zu bestimmen.

5 g Nelkenöl werden mit 20 g Natronlauge (15-proz.) übergossen und auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde lang erwärmt. Auf der Flüssigkeit scheidet sich alsbald die Sesquiterpenschicht ab. Der Inhalt des Becherglases wird noch warm in einen kleinen Scheidetrichter mit kurzem Abflußrohr gegeben und die sich gut und bald absetzende warme Eugenol-Natronlösung in das Becherglas zurückgegeben. Das im Scheidetrichter zurückbleibende Sesquiterpen wäscht man zweimal mit je 5 ccm Natronlauge (15-proz.) und vereinigt diese mit der Eugenol-Natronlösung.

Hierauf gibt man zu letzterer 6 g Benzoylchlorid und schüttelt um, wobei sich unter starker Erwärmung die Bildung des Benzoyleugenols sogleich vollzieht. Die letzten Anteile unangegriffenen Benzoylchlorids zerstört man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten filtriert man die über dem erstarrten Ester befindliche Flüssigkeit ab, spült mit 50 ccm Wasser die etwa auf das Filter gelangten Kryställchen und erwärmt, bis der Krystallkuchen wieder ölförmig geworden ist. Man läßt nach sanftem Umschütteln abermals erkalten, filtriert die überstehende klare Flüssigkeit ab und wäscht in gleicher Weise noch zweimal mit je 50 ccm Wasser den wieder geschmolzenen Kuchen aus. Das noch feuchte Benzoyleugenol wird sogleich mit 25 ccm Alkohol von 90 Gewichtsprozent übergossen, auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist; das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases wird solange fortgesetzt, bis das Benzoyleugenol in kleinkrystallinischer Form auskrystallisiert ist. Das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt sodann auf eine Temperatur von 17° ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter von 9 cm Durchmesser und läßt das Filtrat in einen graduierten Zylinder laufen. Es können bis gegen 20 ccm desselben mit dem Filtrate angefüllt werden; man drängt die auf dem Filter noch im Krystallbrei vorhandene alkoholische Lösung mit soviel Alkohol von 90 Gewichtsprozent nach, daß das Filtrat im ganzen 25 ccm beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag in ein Wägegläschen (letzteres war vorher mit dem Filter bei 101° ausgetrocknet und gewogen) und

trocknet bei 101° bis zum konstanten Gewicht. Von 25 ccm 90-proz. Alkohols werden bei 17° 0,55 g reines Benzoyleugenol gelöst, welche Menge dem Befunde hinzugezählt werden muß.

Bezeichnet a die gefundene Menge Benzoesäureester, b die angewandte Menge Nelkenöl (gegen 5 g) und filtriert man 25 ccm alkoholischer Lösung vom Ester unter den oben erläuterten Bedingungen ab, so findet man den Prozentgehalt des Nelkenöls an Eugenol nach der Formel:

$$\frac{4100\ (a + 0{,}55)}{67 \cdot b}.$$

Diese Formel resultiert aus den beiden Gleichungen:

(Benzoyl-eugenol) (Eugenol)
268 : 164 = (a + 0,55) : Gefundene Menge Eugenol

$$\text{Eugenol} = \frac{164 \cdot (a + 0{,}55)}{268}$$

$$\text{Daher } b : \frac{164 \cdot (a + 0{,}55)}{268} = 100 : x$$

$$x = \frac{1{,}64\ (a + 0{,}55) \cdot 100}{268 \cdot b} = \frac{4100\ (a + 0{,}55)}{67 \cdot b}.$$

Orangenblütenöl. Neroliöl. Destillat der Blüten der bitteren Orange, Citrus Bigaradia Risso. $d_{15°}$ 0,870—0,880; α_D + 2° 30′ bis + 8°; löslich in 1—2 Vol. 80-proz. Alkohols, beim weiteren Zusatz des Lösungsmittels tritt meist Trübung infolge von Paraffinabscheidung ein; V.-Z. 24—55.

Palmarosaöl. (Fälschlich auch indisches oder türkisches Geraniumöl genannt.) Aus dem Kraute von Andropogon Schoenanthus L. $d_{15°}$ 0,888—0,900; α_D schwach rechts oder linksdrehend + 6° bis — 2° 30′; löslich in 1,5—3 Vol. 70-proz. Alkohols; V.-Z. 14—46; V.-Z. nach dem Acetylieren nicht unter 225.

Patchouliöl. Aus den Blättern von Pogostemon Patchouli Pellet. $d_{15°}$ 0,970—0,995; α_D —50 bis —68°; löslich in 1 Vol. 90-proz. Alkohols.

Pfefferminzöl. Aus dem Kraute von Mentha piperita L. Man unterscheidet verschiedene Handelssorten, von denen das englische, das amerikanische und das japanische die wichtigsten sind.

Englisches oder Mitcham Pfefferminzöl. $d_{15°}$ 0,900—0,910; α_D —22 bis —33°; löslich in 3—5 Vol. 70-proz. Alkohols; Gehalt an Estermenthol (d. h. Gehalt an vorhandenem veresterten Menthol, berechnet als Menthylacetat, $C_{10}H_{19}OCH_3CO$) 4—12 Proz. = V.-Z. 14—41; Gesamtmenthol (freies + verestertes Menthol) 50—63 Proz. = V.-Z. nach dem Acetylieren 164—194.

Amerikanisches Pfefferminzöl. $d_{15°}$ 0,900—0,920; α_D —18 bis —33°. Einige Öle lösen sich erst in ½ und mehr Vol. 90-proz., andere schon in 4—5 Vol. 70-proz. Alkohols. Estermenthol 3—10 Proz. (V.-Z. 10—36), Gesamtmenthol 50—61 Proz. (V.-Z. nach dem Acetylieren 158—188).

Japanisches Pfefferminzöl. Normales Öl ist eine bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste, mit Krystallen von Menthol durchsetzte Masse. Im Handel finden sich meist Öle, denen ein Teil des Menthols entzogen ist und die in Bezug auf Dichte, Drehungsvermögen und Mentholgehalt außerordentlich variieren. Die Unterscheidung der einzelnen Pfefferminzsorten durch die physikalische und chemische Untersuchung ist sehr schwer, unmöglich, wenn Gemische verschiedener Öle vorliegen.

Pomeranzenöl, bitter. Aus den Fruchtschalen der bitteren Pomeranze, Citrus Bigaradia Risso, gepreßtes Öl. $d_{15°}$ 0,854—0,856; α_D +90 bis +93° bei 20° C. Nicht klar löslich in 90-proz. Alkohol. Abdampfrückstand (siehe unter Bergamottöl) 3—5 Proz.

Pomeranzenöl, süfs. Aus den Fruchtschalen der süßen Pomeranze oder Apfelsine, Citrus Aurantium Risso, gepreßtes Öl. $d_{15°}$ 0,848 bis 0,853; α_D +95° 30′ bis +98° bei 20° C. Nicht klar löslich in 90-proz. Alkohol. Abdampfrückstand 2—4 Proz.

Rosenöl. Aus den Blüten von Rosa damascena Miller. $d_{30°}$ 0,849—0,862; α_D —1° 30′ bis —3°. Wegen seines Paraffingehalts gibt das Öl mit 90-proz. Alkohol keine klaren Lösungen; S.-Z. 0,5—3,0; E.-Z. 8—16; Gesamtgeraniolgehalt (Geraniol + Citronellol) 66—75 Proz. (siehe S. 373). Erstarrungspunkt (d. h. der Punkt, an dem das Öl beim langsamen Abkühlen beginnt Stearopten [Paraffin] abzuscheiden) +19 bis +23,5°.

Rosmarinöl, italienisches. Aus den Blüten von Rosmarinus officinalis L. $d_{15°}$ 0,900—0,920; α_D rechts bis +15°; löslich in ½ und mehr Vol. 90-proz. Alkohols. Werden in dem auf Seite 371 beschriebenen Kölbchen von 50 ccm Öl 5 ccm langsam abfraktioniert, so soll das Destillat nach rechts drehen. Dreht es links, so liegt Verfälschung mit französischem Terpentinöl vor.

Die steueramtliche Vorschrift zur Untersuchung des Rosmarinöls zu Denaturierungszwecken, die aber ganz unzureichend ist, lautet: Die Dichte soll bei 15° zwischen 0,895 und 0,920 liegen. 10 ccm Rosmarinöl sollen sich bei 20° in 100 ccm Branntwein von 73,5 Gewichtsprozent klar lösen.

Sandelholzöl. Aus dem Holze von Santalum album L. $d_{15°}$ 0,975 bis 0,983; α_D —17 bis —20°; löslich in 5 Vol. 70-proz. Alkohols, welche Lösung auch bei weiterem Zusatz von 70-proz. Alkohol

nicht getrübt wird; V.-Z. 5—20; Santalolgehalt (Bestimmung auf S. 373) berechnet auf $C_{15}H_{24}O$ mindestens 91 Proz.

Sassafrasöl. Aus der Wurzel von Sassafras officinalis Nees. $d_{15°}$ 1,070—1,080; α_D + 3 bis + 4°; löslich in 1—2 Vol. 95-proz. Alkohols.

Safrol, $C_{10}H_{12}O_2$. $d_{15°}$ 1,105—1,107; α_D + — 0°; Siedepunkt 233° (760 mm); $n_{D_{20°}}$ 1,536—1,540. Erstarrungspunkt 11°. Safrol erstarrt oft sehr schwer, es ist daher die Krystallisation durch Einbringen eines Safrolkrystalls einzuleiten.

Senföl, echtes. Aus dem Samen von Brassica nigra Koch und Br. juncea Hooker. $d_{15°}$ 1,014—1,025; α_D + — 0°; siedet größtenteils zwischen 147 u. 153° (760 mm); löslich in jedem Verhältnis in 90-proz. Alkohol.

Senföl, künstliches. $d_{15°}$ 1,020—1,025; α_D + — 0°. Siedet der Hauptmenge nach zwischen 150 u. 153° (760 mm) $n_{D_{20°}}$ 1,527—1,529.

Bestimmung des Isosulfocyanallyls im Senföl. Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Schwefels im Senföl ist von Gadamer (Archiv. d. Pharm. 237 (1899), 110 u. 372) ausgearbeitet worden. Das Senföl wird durch Ammoniak in Thiosinamin übergeführt und dieses durch ammoniakalische Silberlösung in Allylcyanamid, Schwefelsilber und Ammoniumnitrat verwandelt:

$$C_3H_5NCS + 3NH_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S + NCNH.C_3H_5 + 2NH_4NO_3.$$

Zum glatten Verlauf dieser Reaktion ist ein großer Überschuß von Silbernitrat notwendig. Das nicht verbrauchte Silbernitrat wird mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammoniumlösung zurücktitriert.

Zur Prüfung wird das Senföl zunächst in Senfspiritus (Spiritus sinapis des deutschen Arzneibuches) übergeführt, indem 2 g desselben mit 98 g Weingeist gemischt werden.

5 ccm des Senfspiritus (= 4,2 g) werden in einem Meßkolben von 100 ccm Inhalt mit 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (spez. Gewicht 0,960) versetzt und wohl verschlossen 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Auffüllen zur Marke wird in 50 ccm des klaren Filtrats, nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,153), der Gehalt an überschüssigem Silbernitrat durch Titrieren mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammoniumlösung bestimmt. Als Indikator benutzt man Ferriammoniumsulfat- oder Ferrisulfatlösung.

Da einem Molekül Allylsenföl (Mol.-Gew. 99) zwei Moleküle Silbernitrat (Mol.-Gew. 340) entsprechen, so ist 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung (= 0,017 g $AgNO_3$) 0,00495 g Allylsenföl gleichwertig.

Nach Firbas (Pharm. Post 37 (1904), 33) ist die Umsetzung der Thiosinaminsilberverbindung bei 24-stündigem Stehen in der Kälte

niemals vollständig. Er empfiehlt deshalb Erwärmen im Druckfläschchen auf 100°, wodurch allein eine völlige Umsetzung erreicht wird.

Spiköl. Destillat der Blüten von Lavandula Spica D. C. $d_{15°}$ 0,905—0,915; α_D rechts bis + 7°; löslich in 1,5 bis 3 Vol. 70-proz. Alkohols. V.-Z. 5—20.

Sternanisöl. Aus den Früchten von Illicium anisatum L. $d_{15°}$ 0,980—0,990; α_D schwach links bis — 2°, selten schwach rechts; löslich in 1,5—2,5 Vol. 90-proz. Alkohols; Erstarrungspunkt (siehe Seite 370) + 15 bis + 18°.

Terpentinöl. Destillat aus dem Terpentin verschiedener Pinus-Arten.

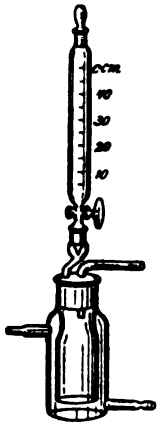
Amerikanisches Terpentinöl. $d_{15°}$ 0,865—0,870; α_D rechts, bis + 15°, sehr selten schwach links; löslich in 5—7 Vol. 90-proz. Alkohols, altes, verharztes Öl ist leichter löslich. Bei der Destillation gehen von 155—163° 85 Proz. über.

Französisches Terpentinöl. $d_{15°}$ 0,865—0,876; α_D — 20 bis — 40°. Die sonstigen Eigenschaften sind dieselben wie die des amerikanischen Öles.

Kienöl ist ein Produkt der trockenen Destillation der Kiefernwurzeln und kenntlich an seinem unangenehm brenzlichen Geruch. $d_{15°}$ 0,862—0,875; α_D + 14 bis + 24°; es siedet zwischen 160 u. 180°.

Um Petroleum in Terpentinöl quantitativ zu bestimmen, läßt man nach Burton (Chem. Centralbl. 1890, I, 882) zu 100 ccm des verfälschten Öles, das sich in einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet, aus einem Tropftrichter langsam und unter guter Kühlung 300 ccm rauchender Salpetersäure zutropfen, wäscht das Reaktionsprodukt mit heißem Wasser aus und wiegt das übrigbleibende Petroleum.

Fig. 75a.



Zu dieser Bestimmungsmethode hat H. Herzfeld (Chem. Centralbl. 1903, I, 258) einen kleinen Apparat (Fig. 75a) konstruiert, der es ermöglicht, die Menge des von der Salpetersäure nicht angegriffenen Mineralöls unmittelbar abzulesen.

Später schlägt Herzfeld (Chem. Centralbl. 1904, I, 548) vor, statt der Salpetersäure rauchende Schwefelsäure zu verwenden. Man läßt 10 ccm des zu prüfenden Terpentinöls langsam unter mäßiger Kühlung in 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure eintropfen. Nach 10—12 Stunden scheiden sich 8—9 Proz. des angewandten Terpentinöls ab. Nun läßt man die untere dunkelbraune Schicht ablaufen und schüttelt das zurückbleibende Öl nochmals mit 3—4 ccm rauchender Schwefelsäure. Nach

mehrstündigem Stehen scheiden sich nur noch 0,1—0,2 ccm Öl ab, während bei Gegenwart von Mineralöl das Volumen entsprechend größer ist.

Die Refraktion ist nach Herzfeld ebenfalls sehr brauchbar zur Prüfung des Terpentinöls. Normales Öl zeigt im Zeißschen Butterrefraktometer bei 15° C. 68—72°, selten bis 75°. Die Refraktion der einzelnen Fraktionen von reinem Terpentinöl weicht wenig voneinander und von der des ursprünglichen Öles ab, während selbst kleine Beimengungen hierin Änderungen verursachen.

Thymianöl. Aus dem frischen, blühenden Kraute von Thymus vulgaris L. $d_{15°}$ 0,900—0,915; α_D schwach links, Phenolgehalt (Thymol und Karvakrol) 20—30 Proz. (Bestimmung siehe S. 374); löslich in 1 bis 2 Vol. 80-proz. Alkohols.

Thymol, $C_{10}H_{14}O$. $d_{15°}$ 1,028; krystallisiertes Thymol sinkt im Wasser unter, schwimmt aber im geschmolzenen Zustande darauf; Schmelzpunkt 50—51°. Siedepunkt 228—230°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und den wäßrigen Lösungen kaustischer Alkalien, sehr wenig (1 : 1100) in reinem Wasser.

Zimtöl, Ceylon. Aus der Rinde von Cinnamomum zeylanicum Breyne. $d_{15°}$ 1,023—1,040; α_D links bis — 1°; löslich in 2—3 Vol. 70-proz. Alkohols; Aldehydgehalt, bestimmt nach der Bisulfitmethode (Seite 373), 65—75 Proz.

Zitronenöl. Aus den Fruchtschalen von Citrus Limonum Risso durch Pressen dargestelltes Öl. $d_{15°}$ 0,857—0,861; α_D + 58 bis + 65° bei 20° C.; trübe in 90-proz., klar in absolutem Alkohol löslich. Verdampfungsrückstand (die Bestimmung ist unter Bergamottöl beschrieben) 2,5—3,5 Proz. Von den zahlreichen zur Bestimmung des Citralgehalts vorgeschlagenen Methoden hat sich keine bewährt.

Zitronellöl. Aus dem Kraute von Andropogon Nardus L. Man unterscheidet das geringere Ceylon- und das wertvollere Javaöl.

Ceylon-Zitronellöl. $d_{15°}$ 0,900—0,920; α_D links, bis 21°. Es soll sich in 1—2 Vol. 80-proz. Alkohols klar lösen und auch bei Zusatz von 10 Vol. des Lösungsmittels eine höchstens opalisierende Lösung geben, die aber beim Stehen keine Öltröpfchen abscheiden darf. (Schimmels Test). Das Öl soll auch nach Zusatz von 5 Proz. russischen Petroleums diesen Löslichkeitsanforderungen entprechen (Verschärfter Schimmels Test). Gehalt an Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (Geraniol + Citronellol) mindestens 57 Proz. (die Bestimmung siehe S. 373).

Java-Zitronellöl. $d_{15°}$ 0,886—0,900; α_D links, bis — 5°; löslich in 1 oder 1,2 Vol. 80-proz. Alkohols. Gehalt an Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ meist über 80 Proz.

Rohstoffe, Erzeugnisse und Hilfsprodukte der Zuckerfabrikation[1]).

Von

Prof. Dr. Edmund O. von Lippmann in Halle a. d. S.

I. Die Zuckerrübe.

Richtigkeit und praktischer Wert der Untersuchung sind in hohem Maße von einer sorgfältigen Entnahme wirklich zutreffender Durchschnittsproben[2]) abhängig, besonders da die Rüben ein höchst ungleichmäßiges Material darstellen; denn nicht nur sind die Unterschiede im Zuckergehalte verschiedener, auf demselben Felde gewachsener Rüben häufig sehr groß, sondern auch in der einzelnen Rübe ist der Zucker keineswegs gleichmäßig verteilt. Sollen Durchschnittsproben ganzer Rüben gesammelt werden, so verwendet man am besten die zur Ermittelung der „Schmutzprozente" während des Entladens der Wagen oder Waggons entnommenen Proben, deren Gesamtgewicht stets mindestens einige

[1]) Vorbemerkung. Auch bei der Neugestaltung dieses, in der vorigen Auflage unter Mitwirkung von Herrn Dr. Georg Pulvermacher bearbeiteten Abschnittes lag es nicht in der Absicht des Verfassers, sämtliche vorgeschlagenen Untersuchungsweisen zu besprechen oder zu kritisieren, er mußte sich vielmehr abermals der Hauptsache nach darauf beschränken, die zumeist üblichen und praktisch genügend bewährten Methoden anzuführen und zu beschreiben, wobei außerdem in mancher Hinsicht auf die übrigen Teile des vorliegenden Werkes zu verweisen war. Im ganzen wurde jene Kürze angestrebt, die für Berufschemiker genügt, und die Anordnung so getroffen, daß jedes prinzipiell wichtige Verfahren da, wo es zum ersten Male auftaucht, auch gleich erschöpfend abgehandelt wird, so daß alles Zugehörige sich an dieser einen Stelle möglichst vereinigt findet. Der Natur der Sache nach sind Lücken und Irrtümer wohl unausbleiblich, und der Verfasser ersucht die Leser, ihn freundlichst auf solche aufmerksam zu machen. — Herr Prof. Dr. A. Herzfeld in Berlin hatte die Güte, eine Korrektur dieses Abschnittes mitzulesen und verschiedene wertvolle Bemerkungen und Zusätze beizufügen.

[2]) Vgl. Claassen, Vereinszsch. 1896, S. 98. Korrespondenzbl. 1893, No. 11.

Zentner beträgt; infolgedessen ist, da man nicht die ganze Menge auf einmal verarbeiten kann, eine weitere Auswahl nötig, die unter allen Umständen mit gewissen Willkürlichkeiten verbunden bleibt, ja dem Wesen der Sache nach gar nie eine wirklich ganz entsprechende sein kann. Die ausgewählten Rüben werden gewaschen und in der Regel durch Abschneiden der Köpfe, sowie der dünneren Schwanzteile, von den zur Verarbeitung auf Zucker ungeeigneten Teilen befreit. Gefrorene Rüben läßt man vor der Untersuchung erst allmählich in einem mäßig warmen Raume auftauen.

Die Untersuchung bestimmter, z. B. von auswärts eingeschickter Rübensendungen erfolgt am besten gemäß der hierzu von den österreichischen Chemikern besonders vereinbarten Vorschrift[1]). Zur Erzielung einer richtigen Durchschnittsprobe sind, falls nur wenige Wurzeln eingesendet wurden, sämtliche Rüben zu zerkleinern (s. unten); ist eine größere Anzahl von Rüben vorhanden, so wird von jeder ein ihrer Größe entsprechender aliquoter Teil (ein Ausschnitt oder Segment der Länge nach) zur Zerkleinerung gebracht. Zu einer Probe, also zu einer Zuckerbestimmung sollen höchstens 30 Rüben benutzt werden. Enthält das eingesandte Muster mehr als 30 Rüben, so wird es in mehrere kleinere Muster von gleichem Gewichte geteilt, und der arithmetische Durchschnitt sämtlicher Befunde gilt als Zuckergehalt des Gesamtmusters.

Um gleichartige Musterproben, z. B. zur Versendung behufs Analyse durch zwei verschiedene Handelschemiker, zu erhalten, sind die betreffenden Rüben nach dem Köpfen und Putzen jede für sich zu wägen und dann dem Gewichte oder (entsprechend dem Augenscheine) der Größe nach, und zwar mit dem niedrigsten (kleinsten) Gewichte beginnend und mit dem höchsten (größten) endend, in eine Reihe zu legen. Die Rüben 1, 3, 5, 7, 9 u. s. f. bilden die eine, die Rüben 2, 4, 6, 8, 10 u. s. f. die zweite Probe.

Damit auf die eventuelle Austrocknung und die durch sie veränderte Zusammensetzung der Rüben Rücksicht genommen werden könne, ist bei Absendung der Proben das Gesamtgewicht der gereinigten Rüben zu ermitteln und dem untersuchenden Chemiker mitzuteilen.

Viel leichter als von ganzen Rüben läßt sich eine zutreffende Durchschnittsprobe von den frischen Rübenschnitzeln erhalten. Man entnimmt diese in möglichst kurzen Zwischenräumen vom Schnitzeltransporteur und sammelt die gleich großen Proben in einem gut verschließbaren Gefäße; mechanische (selbsttätige) Probenehmer haben sich zu diesem Zwecke noch nicht genügend bewährt.

---

[1]) Jahr- und Adressenbuch der Zuckerfabriken und Raffinerien Österreich-Ungarns. 1904/05, S. 71.

Rüben sowohl wie Rübenschnitzel müssen zum Zwecke der Untersuchung in ausreichender Menge einer weitgehenden Zerkleinerung unterworfen werden, bei der jeder Saftverlust zu vermeiden ist. Aus ersteren wird mit Hilfe der Kiehleschen Rübenschleifmaschine oder der Rübenbohrmaschine von Keil und Dolle[1]) oder der besonders in Österreich sehr verbreiteten Pernerschen Reibe, aus letzteren durch die ebenfalls von Kiehle konstruierte Quetschmühle[2]) ein äußerst feiner, sog. „unfühlbarer, geschliffener" Brei gewonnen; in vorzüglicher Beschaffenheit läßt sich solcher rasch und billig, und zwar aus allen Materialien, auch mittels der Vorrichtungen von Herles[3]) und von Pellet[4]) erhalten. Ein gröberer, aber gleichmäßig zerteilter Brei, der jedoch für gewisse Zwecke noch vollständig genügt, wird aus Rüben mittels Handreiben, aus Schnitzeln mittels der bekannten, neuerdings sehr verbesserten Fleischhackmaschinen erzeugt. Erwähnt sei schließlich noch die von Dehne in Halberstadt konstruierte Bohrmaschine[5]), sowie jene von M. Wahrendorf in Oschersleben, die angeblich ohne motorischen, ja selbst ohne indirekten Handbetrieb (d. h. ohne Schwungrad und Transmission) stets sehr gleichmäßigen Brei ohne allen Saftverlust ergibt. Alle diese Apparate sind stets in mechanisch tadellosem Zustande und peinlich rein und sauber zu erhalten.

Der Brei wird vor dem Gebrauche sorgfältig durchgemischt und in mit Deckel verschließbare Gefäße gebracht; die für die Einzelbestimmungen nötigen Mengen sind wegen der geringen Haltbarkeit und der durch den starken Wassergehalt bedingten leichten Veränderlichkeit des Breies möglichst schnell hintereinander abzuwägen und die Gefäße nach jeder Probeentnahme wieder zu bedecken.

A. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Die zur Zuckerbestimmung abzuwägende Substanzmenge beträgt gemäß der im Jahre 1900 erlassenen Vorschrift der „Internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchungen" 26 g[6]). Diese Menge ist das „Normalgewicht" für den in Deutschland und, mit Ausnahme des offiziellen Frankreich, auch in fast allen anderen Ländern üblichen Polarisationsapparat von Soleil-Ventzke-Scheibler, dessen

---

[1]) Vereinszsch. 1889, S. 584; vgl. auch Frühling, „Anleitung", 1903, S. 198.

[2]) Vereinszsch. 1892, S. 281.

[3]) Zsch. für Zuckerindustrie in Böhmen 1900/01, Bd. 25, S. 209; 1901/02, Bd. 26, S. 167.

[4]) Sucrerie indigène, 1903, Bd. 62, S. 644.

[5]) Centralbl. für die Zuckerindustrie der Welt, 1897, S. 65.

[6]) Vereinszsch. 1900, S. 357.

Einrichtung und Gebrauch, namentlich in den verschiedenen, von Schmidt und Haensch erdachten Modifikationen, als bekannt vorausgesetzt wird[1]); der erwähnten internationalen Vorschrift von 1900 zufolge sollen fortan ausschließlich Halbschattenapparate zur Anwendung gelangen. Der Hundertpunkt des Saccharimeters wird, nach Interpretation der „Physikalisch-Technischen Reichsanstalt", festgestellt[2]), indem man bei 20° C.[3]) im 200 mm-Rohre eine Lösung polarisiert, die bei 20° C. in 100 ccm 26 g chemisch reinen Zucker enthält, der mit Messinggewichten von 8,4 Dichte in Luft von 0,0012 Dichte abgewogen wurde (oder 26,016 g Zucker, falls das Gewicht im luftleeren Raum zu Grunde gelegt wird); hierbei gilt 1 ccm als Volum von 1 g Wasser bei 4° C., im luftleeren Raume abgewogen. Jeder Teilstrich der Skala entspricht, wie ersichtlich, einer Zuckermenge von 0,26 g in 100 ccm der Lösung; wägt man also von irgend einem Zucker oder zuckerhaltigen Stoffe 26 g wie angegeben ab, löst bei 20° C. zu 100 wahren ccm und bestimmt die Ablenkung in einem 200 mm langen Rohre bei 20° C., so erhält man ohne weitere Rechnung den Prozentgehalt der angewandten Substanz an Zucker. — Um zu richtigen Ablesungen zu gelangen, ist, wie Schönrock ausdrücklich hervorhebt[4]), bei Benützung weißen Lichtes zu berücksichtigen, daß auch verschiedene weiße Lichtquellen, besonders wenn verschiedene Beobachter in Frage kommen, immer noch merkliche Differenzen bedingen, die erst dann verschwinden, wenn man das Licht durch eine 1,5 cm dicke Schicht von 6-proz. Kaliumbichromatlösung reinigt.

In der Praxis steht zur Zeit noch vielerorts, namentlich in den Zuckerfabriken, das sog. „alte" Normalgewicht von 26,048 g in Benützung, das sich nicht auf wahre ccm bezieht, sondern auf Mohrsche: 26,048 g Zucker (in der Luft abgewogen) drehen, bei 17,5° C. zu 100 ccm gelöst und in einer Röhre von 200 mm Länge bei 17,5° C. untersucht, die Polarisationsebene um 100°, und es entspricht jeder Teilstrich der Skala einer Zuckermenge von 0,26048 g in 100 ccm der Lösung.

Ein für allemal sei hier sogleich bemerkt, daß nach Herzfelds Untersuchungen (a. a. O.) genaue und richtige polarimetrische Resultate

---

[1]) Den käuflichen Apparaten sind überdies stets genaue Gebrauchsanweisungen beigegeben. — Über die Kontrolle der Apparate durch Normalquarzplatten und die großen Fehler, die hierbei Pressungen dieser Platten (und infolgedessen auch wechselnde Temperaturen!) veranlassen können, s. Herzfeld, Vereinszsch. 1899, 1, und Wiechmann, ebd., S. 266, über die durch Konstruktion und Handhabung der Polarimeter ev. bedingten Fehler, deren Ermittelung und Beseitigung, Kovár, Öst.-Ung. Zsch. für Zuckerindustrie 1901, S. 448.

[2]) Vereinszsch. 1901, S. 542.

[3]) Vereinszsch. 1900, S. 997.

[4]) Vereinszsch. 1904, S. 521.

nur dann zu erzielen sind, wenn die Temperatur der Polarimeter, der sämtlichen Geräte und der Arbeitsräume vor Anstellung der Versuche mindestens drei Stunden lang konstant erhalten wurde; weicht die Beobachtungstemperatur um mehr als einige Grade C. von der Justierungstemperatur (20 oder 17,5° C.) ab, so genügt die bloße Einstellung des Nullpunktes nicht mehr zur Kontrolle des Apparates, weil sich mit der Temperatur auch der Wert der Skala ändert. In diesem Falle muß man den Wert der Kontrollquarzplatten (die nicht eingekittet sein dürfen) mittels einer Normallösung chemisch reinen Zuckers für eine bestimmte (z. B. die in der Regel herrschende) Temperatur feststellen, diese aber dann auch bei allen übrigen Analysen einhalten. Anderenfalls sind bedeutende und ihrer Größe nach wechselnde Fehler, die bis ± 0,65° betragen können, ganz unvermeidlich.

Die Rübenanalyse durch die Zuckerbestimmung im Safte, d. h. durch Polarisation des Preßsaftes und Ausrechnung „auf Rübe" mittels eines „Saftgehaltfaktors" von 0,95, ist, als willkürlich und ganz unzuverlässig, unbedingt zu verwerfen und durch jene der Zuckerbestimmung in der Rübe zu ersetzen. Diese erfolgt gegenwärtig, da die kalte alkoholische Digestion des Rübenbreies nach Stammer[1]), wegen ihrer Umständlichkeit und ihrer zahlreichen Fehlerquellen, außer Gebrauch gekommen ist, hauptsächlich nach vier Methoden: der heißen alkoholischen Extraktion und Digestion und der heißen und kalten wäßrigen Digestion. Insoweit unbedingte wissenschaftliche Genauigkeit gefordert wird, ist auch heute noch die, ursprünglich von Scheibler[2]) angegebene, von Sickel[3]) verbesserte

alkoholische Extraktion

vorzuziehen, da sie nicht nur, richtige Ausführung vorausgesetzt, auch stets richtige und genaue Zahlen liefert, sondern auch den wesentlichen Vorteil bietet, daß man sich jederzeit davon überzeugen kann, ob alle polarisierende, lösliche Substanz wirklich ausgelaugt ist, eine Kontrolle, die bei den verschiedenen ***Digestionsmethoden*** in gleicher Weise nicht möglich erscheint.

Der zur Ausführung der alkoholischen Extraktion zumeist in Gebrauch stehende Apparat ist der von Sickel abgeänderte Soxhletsche Heberextraktionsapparat, der in Fig. 76 dargestellt und so allgemein bekannt ist, daß er einer besonderen Beschreibung an dieser Stelle nicht bedarf. Sehr zweckmäßig, und in der Handhabung besonders bequem

---

[1]) Vereinszsch. 1883, S. 206; 1884, S. 73.
[2]) Neue Zeitsch. f. Rübenzuckerindustrie III, S. 242.
[3]) Vereinszsch. 1879, S. 692.

und sicher, ist der Apparat in einer ihm von Herzfeld[1]) gegebenen, hier ebenfalls abgebildeten Gestalt (Fig. 76a): 1. Zu unterst befindet sich der Extraktionskolben *A*, bestehend aus zwei, fast kugelförmigen Hälften von je etwa 100 ccm Inhalt; verbunden sind diese durch ein kurzes,

Fig. 76.

Fig. 76a.

etwa 1 cm weites Rohr, das eine Marke trägt, bis zu der die untere Hälfte genau 100 ccm faßt $\left(\text{bei } t = \frac{20^0}{4^0}\right)$. 2. Der nun folgende Extraktionsapparat *B* ist der Müllersche[2]), der die Entnahme von Proben der auslaugenden Flüssigkeit durch ein seitlich angebrachtes, für gewöhn-

[1]) Vereinszsch. 1901, S. 334; vgl. auch Baumann, ebd. 1890, S. 689.
[2]) Zsch. f. angew. Chemie 1892, S. 232.

lich durch einen kleinen Stopfen verschlossenes Röhrchen gestattet; vor die innere Öffnung des Heberrohres wird ein rundes Drahtnetz von 3 cm Durchmesser gelegt. 3. Den Abschluß bildet ein Soxhletscher Glaskühler in der von Richter angefertigten (vom „Institut für Zuckerindustrie", Berlin, Amrumerstraße, zu beziehenden), gedrungenen Form. Der ganze Apparat steht in einem Wasserbade von solcher Tiefe, daß das Sieden in *A* rasch und kräftig genug erfolgt, um alle 3—4 Minuten den Heber in Tätigkeit treten zu lassen.

Von dem Rübenbrei[1]) werden 26 g in einer Neusilberschale mit flacher Schnauze abgewogen und in ihr sogleich[2]) mit 3 ccm Bleiessig[3]) und einigen ccm 90-proz. Alkohol (mittels eines Glasstabes) gut verrührt; dieser sofortige Bleiessigzusatz hat nicht nur den Zweck, Nichtzuckerstoffe unlöslich an Blei zu binden, sondern wirkt auch auf den Quellungszustand des Markes in günstiger Weise ein und vermindert dadurch die Extraktionsdauer. Das Gemenge spült man mit 90-proz. Alkohol verlustlos in den Extraktionsapparat *B*, verteilt den Brei in dessen unterem Teile locker und gleichmäßig und spült den Glasstab mit Alkohol ab; die Menge des Alkohols ist so zu bemessen, daß sich schließlich in *A* etwa 75 ccm Flüssigkeit befinden. Man setzt nun den Apparat in Gang, nimmt nach zwei Stunden eine Probe der Auslaugeflüssigkeit und prüft sie mittels der Ihlschen[4]), von Müller und Ohlmer[5]) weiter ausgebildeten α-Naphtholreaktion; diese ist, gemäß den „Beschlüssen[6]) der im Dienste der Zuckerindustrie tätigen österreichisch-ungarischen öffentlichen Chemiker" am besten in der Art auszuführen, daß einige Tropfen der Probeflüssigkeit mit destilliertem Wasser in einem Reagensglase auf 2 ccm verdünnt, mit 2 Tropfen tunlichst frischbereiteter 20-proz. alkoholischer α-Naphthollösung gut durchgeschüttelt und schließlich mit 10 ccm reiner, salpetersäurefreier, konzentrierter

[1]) Bei Anwendung von geschliffenem Rübenbrei mischt man diesen zweckmäßiger Weise mit reinen Glasperlen, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Breies zu bewirken und Bildung von Klumpen zu verhindern.

[2]) Wiskirchen, Vereinszsch. 1894, S. 698.

[3]) Der bei allen Untersuchungen zur Verwendung kommende Bleiessig wird nach den Vorschriften der Pharm. germ. ed. II bereitet. Man verwendet 3 Teile Bleiacetat, 1 Teil Bleiglätte und 10 Teile Wasser. Das Bleiacetat wird mit der Bleiglätte verrieben und unter Zusatz von $^1/_{20}$ der vorgeschriebenen Menge Wassers im Wasserbade geschmolzen, bis die anfänglich gelbe Mischung rötlich-weiß geworden ist. Dann wird das restliche Wasser zugefügt, die Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäße zum Absetzen bei Seite gestellt und endlich filtriert. Klare, farblose Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,235—1,240.

[4]) Chemikerztg. 9, 231.

[5]) Deutsche Zuckerindustrie 1892, No. 12.

[6]) Österr.-Ungar. Zsch. 1897, S. 509; 1901, S. 664.

Schwefelsäure unterschichtet werden. Zeigt sich ohne weiteres Umschütteln an der Grenzschicht ein violetter Farbenring, so ist noch extrahierbarer Zucker vorhanden, und die Extraktion ist demnach weiter fortzusetzen. Sobald kein Zucker mehr nachweisbar bleibt, kühlt man den Kolben auf 20° ab, füllt ihn mit 90-proz. Alkohol bis zur Marke (wobei das Innere der oberen kugelförmigen Hälfte gut abzuspülen ist) und polarisiert das Filtrat im 200 mm-Rohr. Man erhält so den

Fig. 77.

Zuckergehalt der Rübe in Prozenten. Bei dieser Polarisation, wie bei der aller alkoholischen Lösungen, ist auf genaue Einhaltung der Normaltemperatur und auf Verwendung völlig klarer, gleichmäßiger, nicht zur Schlierenbildung neigender Filtrate besonderer Wert zu legen.

Einen Apparat zur gleichzeitigen Ausführung von sechs Zuckerextraktionen zeigt Fig. 77; seine Anordnung bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Bei den verschiedenen

Digestionsmethoden

wird die Auslaugung des Zuckers direkt in einem genügend weithalsigen Meßkolben vorgenommen, und die Polarisation des Filtrates ergibt, event. nach Anbringung einer Korrektur für den durch das Rübenmark

eingenommenen Raum[1]), unmittelbar den Prozentgehalt der Rübe an Zucker. Auf vollständige Entfernung der vom Brei eingeschlossenen Luft ist hierbei natürlich sorgfältig zu achten, ebenso sind die allmählich durch zahlreiche Arbeiten festgestellten richtigen Ausführungsvorschriften[2]) genauestens einzuhalten, da sich anderenfalls mannigfache Fehlerquellen geltend machen, die schon wiederholt bald die eine, bald die andere der Digestionsmethoden in den Ruf völliger Unbrauchbarkeit brachten[3]).

a) Die ***warme alkoholische*** Digestion nach Rapp-Degener[4]) ist, gemäß den Beschlüssen[5]) der „österreichisch-ungarischen öffentlichen Chemiker" am besten, wie folgt, auszuführen:

Das doppelte Normalgewicht (52 g) Rübenbrei wird in einer Neusilberschale abgewogen und mittels Alkohol von 90—92 Vol-Proz. verlustlos in einen auf 201,2 ccm (vergl. Anm. 1) geeichten Kolben mit trichterförmig erweitertem Halse gespült. Hierauf versetzt man mit 4 ccm Bleiessig, schwenkt mehrmals um und fügt dann noch so viel 90—92-proz. Alkohol bei, daß der Kolben zu etwa $^4/_5$ seines Volumens gefüllt ist. Dieser wird nun mit einem etwa 50 cm langen, unten schräg abgeschnittenen Kühlrohre von 10 mm lichter Weite versehen. Den ganzen Apparat stellt man in ein bereits vorher zum Kochen gebrachtes Wasserbad ein, und zwar so, daß er eine schräge Lage einnimmt. Nachdem der Kolbeninhalt zum Kochen gekommen, erhält man noch 20 Minuten in ruhigem Sieden, nimmt dann den Apparat aus dem Wasserbade, spült Kork und Kühlrohr mit Alkohol ab und füllt, ohne abzukühlen, mit Alkohol bis nahe an die Marke. Hierauf stellt man den Kolben nochmals in das heiße Wasserbad, bis Blasen im Alkohol aufzusteigen beginnen, kühlt dann auf 20° C. ab und füllt mit Alkohol genau bis zur Marke auf. Nach kräftigem Durchschütteln wird filtriert und im 200 mm-Rohre polarisiert[6]). Man erhält so direkt die Zuckerprozente. Stehen keine auf 201,2 ccm geeichten Kolben zur Verfügung, so

---

[1]) Das Mark von 26 g Rübenbrei nimmt nach Rapp den Raum von 0,6 ccm ein. Man füllt entweder zu 100 ccm auf und multipliziert die Polarisation mit 0,994, oder wendet Meßkolben von 100,6 ccm bezw. 201,2 ccm Inhalt an (s. unten).

[2]) Vergl. u. a. Kröker, Vereinszsch. 1894, S. 322. Baumann, Korrespondenzblatt 1894, No. 17.

[3]) Betreffs der alkoholischen Digestion s. z. B. Weisberg, Bull. de l'Assoc. des Chimistes, 1899—1900, Bd. XVII, S. 237.

[4]) Vereinszsch. 1882, S. 786.

[5]) Österr.-Ungar. Zsch. 1897, S. 509; 1901, S. 664.

[6]) In einigen Laboratorien hält man es für unerläßlich, den mit einem Stopfen verschlossenen Kolben unter häufigem Umschütteln zunächst 30 Minuten stehen zu assen.

kann man auch 200 ccm-Kolben verwenden; in diesem Falle sind jedoch anstatt 52 g nur 51,8 g Brei zur Untersuchung abzuwägen[1]).

b) Die von Pellet angegebene ***warme wäßrige Digestion*** führt man auf Grund der oben angegebenen „Beschlüsse", in der Modifikation von Herles, wie folgt, aus[2]):

Es wird auf je 100 ccm Kolbeninhalt das halbe Normalgewicht Brei, der auch von gröberer Beschaffenheit sein darf, abgewogen (am besten 52 g auf 400 ccm) und mit heißem Wasser, dessen Temperatur nicht unter 90° C. sinken darf, in den Kolben gespült; nach Zusatz von Bleiessig (auf je 26 g 4—5 ccm) füllt man mit heißem Wasser fast bis zur Marke auf, schüttelt gut durch und läßt den Kolben ruhig stehen; nach halbstündiger Digestion wird abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, filtriert und polarisiert. Der verdoppelte Befund, mit 0,994 multipliziert, ergibt die Zuckerprozente. Diese Multiplikation entfällt, wenn man Kolben benutzt, deren Marke so angebracht ist, daß der vom Rübenmarke eingenommene Raum von vornherein gebührend berücksichtigt erscheint.

c) Als beste Modifikation der ***kalten wäßrigen Digestion*** Pellets hat sich die von Fr. Sachs[3]) vorgeschlagene bewährt, die eine praktische Verbesserung jener von Kaiser und Lewenberg[4]) ist. Ein von Le Docte angegebener Apparat gestattet die schnelle Ausführung einer großen Anzahl von Rübenanalysen in sehr zweckmäßiger Weise. Man wägt das Normalgewicht (26 g) feinen Rübenbreies (dargestellt mittels der Keil-Dolleschen Reibe, die nicht mehr als 250 Umdrehungen machen soll)[5]) in einer zylinderförmigen, glattrandigen, mit flachem Boden versehenen Schale aus verzinntem Kupfer ab, setzt unter stetem Umrühren aus der eigens konstruierten Pipette 177 ccm Wasser (inkl. 5 ccm Bleiessig)[6]) zu und schüttelt nach Auflegen einer passenden mit Kautschuk überzogenen und etwas eingefetteten Glasscheibe tüchtig durch, indem man die Schale mit beiden Händen anfaßt, während die beiden Daumen den Deckel festhalten. Binnen drei Minuten ist die Lösung beendet; man filtriert und polarisiert (ev. nach Zusatz von zwei Tropfen Essigsäure) im 400 mm-Rohr. Herzfeld[7]) fand es jedoch vorteilhafter, zum Zwecke vollständiger Entluftung vor der Filtration unter öfterem Rühren und Umschütteln 30 Minuten stehen zu lassen; die Ent-

[1]) Deutsche Zuckerindustrie 1889, S. 531.

[2]) Österr.-Ungar. Zsch. 1897, S. 510; 1901, S. 664.

[3]) Bull. Ass. Chim. 1896, Bd. XIV, S. 377; Vereinszsch. 1896, S. 865.

[4]) Deutsche Zuckerindustrie 1893, S. 413.

[5]) Pellet, Bull. Ass. Chim. 1904, Bd. XXII, S. 317.

[6]) Man kann auch vorher Wasser und Bleiessig im Verhältnis 30—35 : 1 mischen.

[7]) Vereinszsch. 1902, S. 941.

luftung ist besonders wichtig, wenn irgendwie veränderte, oder wenn erfrorene Rüben vorliegen, und kann dann auch, unter Benutzung einer geeigneten Leitung, mit Hilfe der Luftpumpen des Fabrikbetriebes geschehen[1]).

Bei richtiger und sachgemäßer Ausführung liefern die Pelletschen Methoden, namentlich die heiße wäßrige Digestion (nach den Erfahrungen von Sachs[2]) sowie von Herzfeld[3]) aber auch die kalte), gute, mit denen der alkoholischen Methoden (auch der Extraktion) übereinstimmende Ziffern, mindestens in jener großen Mehrzahl der Fälle, bei denen es sich um normale, d. h. unter günstigen Umständen gewachsene und aufbewahrte Rüben handelt; auf unbedingtes, jeden weiteren Vergleich überflüssig machendes Zusammenfallen der Ergebnisse ist aber, wie Stift ausdrücklich hervorhebt, nicht zu rechnen[4]). Liegen unter abnormen Bedingungen gewachsene, geerntete oder konservierte Rüben, oder erkrankte Rüben vor (die keineswegs ohne weiteres von außen kenntlich sind!), so können jedoch nach Angabe verschiedener Beobachter die Ergebnisse der Pelletschen sehr erheblich von jenen der alkoholischen Methoden (besonders der Extraktion) abweichen. Die regelmäßige Kontrolle mittels der Extraktion bleibt daher vorerst unter allen Umständen empfehlenswert, besonders dann, wenn die analytischen Resultate den Betriebsrechnungen zu Grunde gelegt werden sollen.

Handelt es sich um Massenuntersuchungen von Rüben, z. B. zu Zwecken der Rübenübernahme oder der ***Samenzucht,*** wobei man häufig nicht absolut genaue Ergebnisse, sondern nur Grenzwerte fordert und sich daher mit richtig ermittelten Vergleichswerten begnügt, so ist die kalte wäßrige Digestionsmethode besonders am Platze. Samenrüben darf behufs Ermittelung des Zuckergehaltes stets nur ein geringer Anteil entnommen werden (um Schädigungen ihres späteren Wachstumes auszuschließen); hierzu benutzt man die Samenrüben-Bohrmaschine von Keil und Dolle. Man verwendet $^1/_4$ des Normalgewichtes an Brei und Pipetten von 44,25 ccm Inhalt und verfährt im übrigen nach c). Die Polarisationen nimmt man zweckmäßig mittels der außerordentlich praktischen Pelletschen Durchflußröhre[5]) vor.

Ein sehr handlicher Apparat zur ***Massenuntersuchung*** der Rüben ist von Krüger[6]) konstruiert worden und wird von Primavesi in

[1]) Laszewski, Centralblatt f. d. Zuckerindustrie 1904, S. 283. Bull. Ass. Chim. 1905, Bd. XXII, S. 584; s. hingegen Pellet, ebd. S. 579 u. 754.

[2]) Deutsche Zuckerindustrie 1901, S. 631.

[3]) Vereinszsch. 1902, S. 941.

[4]) Österr.-Ungar. Zsch. 1901, S. 411.

[5]) Vereinszsch. 1891, S. 338; 1892, S. 277.

[6]) Deutsche Zuckerindustrie 1896, S. 2434; verbesserte Konstruktion ebd. 1904, S. 1644.

Magdeburg geliefert. Er (s. Fig. 78) besteht aus einer „automatischen Pipette“ von 70—80 ccm Inhalt, die oben und unten mit Dreiweghähnen versehen ist, deren Griffe durch eine Verbindungsstange von dickem Drahte gekuppelt sind. Vom unteren Hahne führt eine Rohrleitung in ein hoch gestelltes Gefäß (etwa eine Flasche mit doppelt tubuliertem Boden) und endigt kurz oberhalb dieses Bodens; vom oberen Hahne der Pipette führt ein Rohr durch den Boden der Flasche durch und endigt in deren oberem Drittel, also oberhalb ihrer Füllung. Die Flasche enthält verdünnten Bleiessig (9 : 1). Die Hähne sind mit ihren Bohrungen so gegeneinander gerichtet, daß sich bei der abgebildeten Stellung die Pipette selbsttätig aus der Flasche füllt, indem der obere Hahn gegen diese zu geöffnet ist; werden aber die Griffe der gekuppelten Hähne nach unten gedreht, so wird jene Verbindung abgesperrt, die über die Pipette hinausgestiegene Flüssigkeit fließt durch das seitliche Ansatzrohr des oberen Hahnes in das mit diesem verbundene U-Rohr ab, und die Pipette selbst entleert sich durch den unteren Dreiweghahn.

Fig. 78.

Ein Drittel der in g ausgedrückten Menge Wasser[1]), die die automatische Pipette zu fassen vermag, bildet das Gewicht des zu jeder Untersuchung nötigen Rübenbreies, das also kein allgemein feststehendes ist, sondern sich dem Fassungsraume der benutzten Pipette anpaßt. Der Krügersche Apparat bedingt keine besondere Entluftung der Breimasse und erspart auch die Anwendung geeichter, zerbrechlicher Glaskolben. Mit einem Apparate können von geübter Hand täglich bis 300 Rübenuntersuchungen in zuverlässiger Weise ausgeführt werden; die Ergebnisse, die auf wissenschaftlichen Wert keinen Anspruch erheben, stimmen nach Herzfeld (a. a. O.) mit denen der genauen Verfahren immerhin meist bis auf einige Zehntel überein, vorausgesetzt, daß man vor der Filtration mindestens 30 Minuten unter öfterem Umrühren und Schütteln stehen läßt.

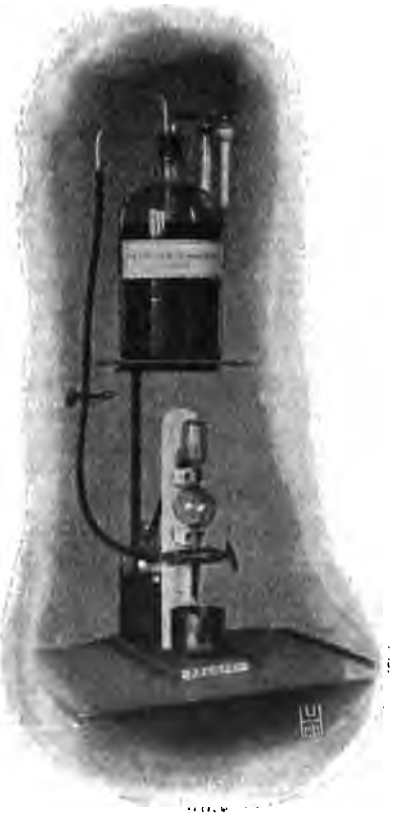
Nach Frühling[2]) wendet man den Krügerschen Apparat am besten in nebenstehender verbesserter Gestalt an, in der die Pipette,

[1]) Über die Gründe dieser Vorschrift s. die Originalarbeit Krügers (S. 14) oder die jedem Apparate beigegebene Gebrauchsanweisung.

[2]) Deutsche Zuckerindustrie 1904, S. 1545; Apparat und Gebrauchsanweisung sind vom Laboratorium Frühling u. Schulz in Braunschweig zu beziehen.

statt der älteren, umständlichen und zerbrechlichen Armatur, nur mehr einen einzigen Glashahn besitzt, der jederzeit mit Leichtigkeit gereinigt und wieder eingesetzt werden kann. Jeder Pipette wird ein, ihrer zugehörigen Breimenge (die 5—50 g betragen kann) entsprechendes Gewichtsstück beigegeben, und bei vorschriftsgemäßem Verfahren ergibt die polarimetrische Ablesung auch hier unmittelbar den prozentischen Zuckergehalt der Rübe.

Fig. 79.



B. Bestimmung des Mark- bezw. Saftgehaltes.

Unter „Mark" der Rübe versteht die Praxis die in Wasser unlöslichen festen Bestandteile des Rübenkörpers, die in getrocknetem Zustande zumeist etwa 4—5 Proz. vom Gewichte der Rüben betragen. Man ermittelt den Markgehalt durch völliges Auslaugen von 20 g möglichst feiner Schnitte oder auch feinen Breies, die in einem Becherglase mit ca. 400 ccm Wasser übergossen und damit unter Umrühren $^1/_2$ Stunde stehen gelassen werden. Darauf saugt man die überstehende Flüssigkeit ab, am besten mittels der Wasserstrahlpumpe, indem man in das Becherglas ein unten trichterförmig erweitertes und an dieser Erweiterung (15 mm Weite) mit einem eng anschließenden Pfropfen von Klavierfilz versehenes Glasrohr eintauchen läßt. Sobald der Rückstand im Becherglase hinreichend wasserfrei erscheint, gießt man neues Wasser auf und wiederholt diese Operation so oft, bis keine löslichen Stoffe mehr an das Wasser abgegeben werden. Schließlich bringt man den Rückstand auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter, spült das Filzfilter vollständig ab, wäscht mit heißem Wasser, Alkohol und Äther, trocknet den Filterinhalt anfangs bei mäßiger Temperatur (50—60°), später bei 100—105°, höchstens bei 110°, wägt und verascht. Die Asche wird von dem Gesamttrockenrückstand abgezogen und der Rest

als aschenfreies Mark berechnet; die Differenz dieser Zahl gegen 100 ergibt den sogen. „Saftgehalt", dem jedoch keineswegs die große Bedeutung zukommt, die ihm gewohnheitsmäßig noch immer von Vielen zugeschrieben wird. Denn da die Löslichkeit der „festen Bestandteile" in hohem Grade von deren Natur, von der Art der auslaugenden Flüssigkeit, von der Temperatur u. s. f. abhängt, und da ferner das Mark nicht als solches, d. h. wasserfrei, in der Rübe enthalten ist, sondern als Hydrat, so ist es offenbar, daß die Menge dessen, was man üblicher Weise als „Mark" zu bestimmen pflegt, von vielerlei Zufälligkeiten abhängt und auf die Höhe des tatsächlichen Saftgehaltes der Rübe keinerlei zuverlässigen Schluß gestattet. Zu Zwecken der Fabrikationskontrolle darf man daher nie vom sogen. Saftgehalte ausgehen, sondern allein vom Zuckergehalte der Rübe selbst.

Die zur Bestimmung des Wassergehaltes aller Rohstoffe und Produkte der Zuckerfabrikation benutzten Trockenschränke[1]) müssen durch ihre Konstruktion die Gewißheit bieten, daß in ihnen tatsächlich die von dem Thermometer angezeigte Temperatur herrscht. Lufttrockenschränke mit einfachen Wandungen und direkter Erhitzung des Bodens sind ganz zu verwerfen; anwendbar sind solche mit Doppelwänden und geeigneter Luftzirkulation. Die Schälchen mit der zu trocknenden Substanz stehen auf Asbesteinlagen, um jede direkte Wärmeübertragung auszuschließen. Völlige Sicherheit gegen Überhitzung gewähren Trockenapparate, deren Innenraum durch geeignete, in der Doppelwandung zirkulierende Flüssigkeitsdämpfe oder Flüssigkeiten (Toluol, Glyzerin . .) auf der erforderlichen Temperatur gehalten wird. Besonders zu empfehlen ist der Vakuum-Dampftrockenschrank von Baumann und Horn[2]). Ganz unentbehrlich sind Vakuumtrockenapparate dann, wenn die zu untersuchenden Produkte saurer Natur sind oder wesentliche Mengen Invertzucker enthalten, weil anderenfalls beim Erhitzen unter Luftzutritt fortdauernde tiefgreifende Zersetzungen eintreten, und daher überhaupt keine Gewichtskonstanz zu erreichen ist. Steht ein Vakuumtrockenschrank nicht zur Verfügung, so trocknet man derartige Produkte am besten unter Zuhilfenahme eines indifferenten Gasstromes (Wasserstoff, event. auch Kohlensäure), worüber Drenckmann[3]) und Geese[4]) nähere Angaben gemacht haben, auf die verwiesen sei.

---

[1]) Vergl. Soxhlet, Vereinszsch. 1891, S. 691. Alberti und Hempel, Deutsche Zuckerindustrie 1892, S. 885. Vereinszsch. 1892, S. 856. Vereinszsch. 1893, S. 130 und 445.

[2]) Korrespondenzblatt 1894, No. 18.

[3]) Centralblatt für die Zuckerindustrie 1897, S. 1107.

[4]) Ebd. 1904, S. 778.

Zur Aufnahme der Substanz dienen zweckmäßig Schalen aus Nickelmetall, etwa 7 cm weit und 2 cm hoch; für hygroskopische Produkte müssen sie einen Deckel mit übergreifendem Rande und Griffknopf besitzen.

Flüssige Produkte werden, um eine Masse mit großer Oberfläche zu erhalten, am besten mit etwa 25 g reinem, geglühtem und staubfreiem Quarzsande unter Zuhilfenahme eines mitgewogenen Glasstäbchens innig vermischt, so daß das Ganze ein lockeres, unzusammenhängendes Gemenge darstellt. Dünnere Lösungen werden zunächst auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz eingedampft und erst dann unter Zusatz von Sand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

C. Bestimmung des Invertzuckers.

Bevor die Bestimmung des Invertzuckers in der Rübe beschrieben werden kann, sind zunächst die üblichen Verfahren zur Invertzuckerbestimmung in Produkten der Zuckerfabrikation überhaupt allgemein und in Kürze zu erörtern.

Die Ergebnisse der direkten Polarisation saccharosehaltiger Substanzen entsprechen bekanntlich nicht mehr dem wahren Gehalte an Rohrzucker, sobald außer diesem noch andere optisch aktive Substanzen zugegen sind. Was speziell den Invertzucker betrifft, so ist es zwar bekannt, daß 1 Teil Invertzucker die optische Wirkung von etwa 0,34 Teilen Rohrzucker aufhebt; da dieser Faktor jedoch nicht endgültig feststeht und außerdem noch andere Bedenken obwalten[1]), ist es unzulässig, eine Korrektur derartig vorzunehmen, daß man etwa unter allen Umständen den nach irgend einer Weise ermittelten Prozentgehalt an Invertzucker mit 0,34 multipliziert und den so erhaltenen Betrag zu dem Ergebnisse der direkten Polarisation hinzu addiert; es wird deshalb stets der direkt festgestellte Invertzuckergehalt für sich, also getrennt von der Polarisationsermittelung, angegeben.

Der Nachweis und die Bestimmung des Invertzuckers gründen sich in der Praxis der Zuckerfabrikation fast immer auf die Eigenschaft dieser Zuckerart, aus kochender alkalischer Kupferlösung das Kupfer in Form von rotem Kupferoxydul auszufällen. Die Reaktion zwischen Kupferlösung und Invertzucker verläuft jedoch bekanntlich nicht in stets gleichbleibender Weise, sondern zeigt sich abhängig von der Zusammensetzung der Kupferlösung, von der Konzentration der Zuckerlösung, von dem Mengenverhältnisse beider Lösungen, von der Dauer der Einwirkung, sowie auch von der ganzen Art und Weise der Versuchsanstellung. Man muß daher unbedingt zur Erzielung richtiger und vergleichbarer Resultate stets ganz bestimmte, auf Grund fundamentaler Arbeiten ermittelte Versuchsbedingungen auf das strengste innehalten.

[1]) Vergl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, S. 1420.

Die qualitative Prüfung auf Invertzucker soll unter gleichen Bedingungen wie die quantitative Bestimmung angestellt werden. Ergibt sie keine oder eine nicht wägbare Ausscheidung von Kupferoxydul, so ist die Untersuchung nicht weiter zu verfolgen; anderenfalls wird sie quantitativ zu Ende geführt. Ist eine quantitative Untersuchung überhaupt nicht beabsichtigt, so genügt es, etwa 10 Tropfen einer konzentrierten Lösung des zu prüfenden Produktes im Reagensglase mit ca. 15 ccm der Fehlingschen Lösung aufzukochen. Hierbei sind verschiedene Umstände, die Zersetzungen oder sekundäre Reaktionen bewirken und daher irreführen könnten, zu beachten[1]). So hat man u. a. für vollständige Mischung der Zucker- und der Kupferlösung und gleichmäßiges Anwärmen der Mischung Sorge zu tragen; ferner darf man nicht zu lange und zu stark erhitzen.

Die quantitative Bestimmung geschieht entweder gewichtsanalytisch oder maßanalytisch. Für die erstere Methode sind hinsichtlich bestimmter Mischungsverhältnisse von Rohrzucker mit Invertzucker Tabellen aufgestellt worden, aus denen die einer gefundenen Menge Kupfer entsprechende Menge Invertzucker entnommen wird.

Einen besonderen Fall der gewichtsanalytischen Invertzuckerbestimmung bildet die Bestimmung des Rohrzuckers durch Inversion und Gewichtsanalyse; diese wird namentlich dann vorgenommen, wenn erhebliche Mengen Invertzucker vorhanden sind, die die Genauigkeit der optischen Analyse stark beeinträchtigen.

Die für Invertzuckerbestimmungen anzuwendende, nach Soxhlets[2]) Vorschrift bereitete Fehlingsche Lösung wird, wie folgt, dargestellt:

I. 34,639 g krystallisierter, chemisch reiner Kupfervitriol werden mit völlig reinem, destilliertem Wasser zu 500 ccm Flüssigkeit gelöst.

II. 173 g krystallisiertes reinstes Seignettesalz werden in etwa 400 ccm völlig reinen Wassers gelöst, mit 100 ccm einer Natronlauge versetzt, die 516 g reinstes Natronhydrat im Liter enthält, und zu 500 ccm aufgefüllt.

Zum Gebrauche werden gleiche Volumina der völlig klaren Lösungen I und II gemischt. Die fertige Mischung darf höchstens einige Tage aufbewahrt werden.

a) Die gewichtsanalytische Bestimmung geringer Mengen Invertzucker (0,05—1 Proz.) neben Rohrzucker.

Zu diesem Zwecke hat Herzfeld[3]) eine Tabelle ausgearbeitet, die aus dem gefundenen Kupfergehalte direkt den prozentischen Invertzucker-

[1]) Vergl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, S. 1396.

[2]) Neue Zsch. f. Rübenz.-Ind. 1880, S. 141.

[3]) Vereinszsch. 1885, S. 967; 1886, S. 278; 1890, S. 447.

gehalt der Substanz ersehen läßt und die Anwendung von 10 g Substanz, zu 50 ccm gelöst, sowie eine Kochdauer von genau 2 Minuten vorausgesetzt. Die Zuckerlösung muß stets völlig klar sein; von reineren Produkten löst man 20 g zu 100 ccm und verwendet 50 ccm des Filtrates; in allen anderen Fällen löst man 25 g der Substanz nebst Bleiessig zu 100 ccm, entbleit 60 ccm des Filtrates mit kohlensaurem Natrium, füllt zu 75 ccm auf und benutzt 50 ccm dieses Filtrates, die 10 g Substanz enthalten, zur Analyse.

Die 50 ccm Flüssigkeit werden mit 50 ccm der aus ihren beiden Bestandteilen frisch bereiteten Fehling-Soxhletschen Lösung in einer Erlenmeyerschen Kochflasche von etwa 300 ccm Inhalt durch Umschwenken gründlich vermischt und möglichst rasch (binnen 3—4 Min.) über einem Drahtnetze, das eine Asbestpappe mit kreisförmigem Ausschnitte bedeckt, mittels eines kräftigen Dreibrenners zum Sieden erhitzt. Sowie der Augenblick des Kochens eingetreten ist, den man als erreicht ansieht, sobald die Blasen von allen Teilen der Flüssigkeit aufzusteigen beginnen, wird noch genau 2 Minuten mit der kleineren Flamme eines Einbrenners im Sieden erhalten. Sodann wird sofort mit 100 ccm kaltem, luftfreiem, destilliertem Wasser verdünnt, um die Flüssigkeit abzukühlen und so die nachträgliche Abscheidung von Kupferoxydul zu verhindern, und mittels der Luftpumpe durch ein vorher gewogenes Soxhletsches Asbestfilter abfiltriert. Dies ist ein starkwandiges Rohr aus schwer schmelzbarem Glase von etwa 2 cm Weite und 12—14 cm Länge, das an dem einen Ende etwa zur halben Weite konisch ausgezogen ist. In die Verengerung bringt man einen mehrfach durchlöcherten Platinkonus und darüber eine ca. 2 cm hohe, mäßig festgestopfte Schicht reinsten, besonders präparierten[1]) Asbestes. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Asbest wird mit Alkohol und dann mit Äther nachgewaschen und zum Schlusse unter Durchsaugen von Luft ausgeglüht und im Exsikkator erkalten gelassen. Bereits benutzte Rohre werden durch Spülen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, Waschen mit heißem Wasser, Alkohol und Äther, Trocknen und Ausglühen wieder gebrauchsfähig gemacht; sobald ihr Gewicht nicht mehr konstant zu erhalten ist, sind sie durch neue zu ersetzen.

Soll die Filtration beginnen, so setzt man auf das an der Saugflasche befestigte Asbestrohr mittels Gummistopfens ein Trichterchen, befeuchtet zuerst mit Wasser, gießt dann die Reaktionsflüssigkeit auf und stellt hierauf die Luftpumpe an. Während der ganzen Filtrierzeit hat man dafür zu sorgen, daß die Flüssigkeit im Asbeströhrchen niemals völlig abläuft. Den eigentlichen Niederschlag bringt man zweckmäßig

[1]) Fresenius, Zsch. f. analyt. Chemie 22, S. 552. Vereinzsch. 1897, S. 1077.

mit kaltem Wasser auf das Filter, weil er dann weniger anhaftet, wäscht ihn erst mit 300—400 ccm siedendem Wasser und sodann mit 20 ccm absolutem Alkohol aus, trocknet ihn im Trockenschranke bei 130 bis 200° und erhitzt schließlich diejenige Stelle des Röhrchens, an der er über dem Asbest liegt, zum schwachen Glühen, um die Oxydation des Kupferoxyduls zu Kupferoxyd zu bewirken und um zugleich auch die zuweilen vorhandenen kleinen Mengen organischer Kupferverbindungen unbekannter Natur zu zerstören. Das Rohr wird sodann mit einem Wasserstoffapparate verbunden, und nun das Kupferoxyd durch langsames Erwärmen im Wasserstoffstrome bis zum schwachen Glühen zu metallischem Kupfer reduziert. Diese Reduktion ist in wenigen Minuten beendet. Sobald die in ihrem Verlaufe gebildeten Wassertröpfchen verdampft sind, läßt man im Wasserstoffstrome erkalten und wägt das in einer Drahtschlinge befestigte Rohr sogleich.

Statt über Asbestfilter kann man auch über geeignete Papierfilter filtrieren; man wäscht zunächst mit kaltem Wasser, darauf mit 300 bis 400 ccm heißem aus, verascht und reduziert in einem mit durchbohrtem Tondeckel bedeckten Platintiegel.

Nach Andrlik und Hranicka[1]), sowie Bruhns[2]) soll man das im Tiegel geglühte Kupferoxyd mittels Dämpfen von Methylalkohol (oder auch von Alkohol) reduzieren. Bezüglich der Einzelheiten dieses, auch von anderen Forschern bewährt gefundenen Verfahrens[3]) sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

Es ist auch zulässig, die Reduktion zu metallischem Kupfer zu unterlassen und das Oxydul durch Glühen in Oxyd überzuführen und als solches zu wägen. Die Überführung in Oxyd kann im Asbeströhrchen selbst[4]) geschehen, oder noch einfacher im offenen Platintiegel, nur ist es erforderlich, hierbei gewisse Vorsichtsmaßregeln[5]) zu befolgen. Zur Benutzung der Tabelle I muß die gefundene Menge Kupferoxyd natürlich zunächst auf Kupfer umgerechnet werden.

Es sei hier gleich darauf hingewiesen, daß manche Zuckerprodukte, besonders Sirupe und Melassen, bei Anwendung von 10 g Substanz Abscheidungen grüner Kupferverbindungen geben, wodurch die Bestimmung des Invertzuckes nach der üblichen Methode unmöglich gemacht wird. Liegen solche Produkte vor, so führt man die Invertzuckerbestimmung mit nur 5 g Substanz, zu 50 ccm gelöst, aus. Die Berechnung geschieht

---

[1]) Vereinszsch. 1897, S. 1077.
[2]) Centralbl. f. d. Z. 1897, S. 44.
[3]) Siehe Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, S. 595.
[4]) Farnsteiner, Vereinszsch. 1895, S. 844.
[5]) Vergl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, S. 596 ff.

Tab. I.

Zur Berechnung des Prozentgehaltes an Invertzucker bei Gegenwart von Rohrzucker aus dem gefundenen Kupfer bei Anwendung von 10 g Substanz[1]).

Cu mg	Invertzucker Proz.	Cu mg	Invertzucker Proz.	Cu mg	Invertzucker Proz.	Cu mg	Invertzucker Proz.
50	0·05	120	0·40	190	0·79	260	1·19
55	0·07	125	0·43	195	0·82	265	1·21
60	0·09	130	0·45	200	0·85	270	1·24
65	0·11	135	0·48	205	0·88	275	1·27
70	0·14	140	0·51	210	0·90	280	1·30
75	0·16	145	0·53	215	0·93	285	1·33
80	0·19	150	0·56	220	0·96	290	1·36
85	0·21	155	0·59	225	0·99	295	1·38
90	0·24	160	0·62	230	1·02	300	1·41
95	0·27	165	0·65	235	1·05	305	1·44
100	0·30	170	0·68	240	1·07	310	1·47
105	0·32	175	0·71	245	1·10	315	1·50
110	0·35	180	0·74	250	1·13		
115	0·38	185	0·76	255	1·16		

Tab. II.

Tabelle zur Berechnung des Prozentgehaltes an Invertzucker bei Gegenwart von Saccharose aus dem gefundenen Kupfer für 5 g Substanz[2]).

Cu mg	Invertzucker Proz.	Cu mg	Invertzucker Proz.	Cu mg	Invertzucker Proz.	Cu mg	Invertzucker Proz.
(35)	(0·04)	110	0·83	185	1·65	260	2·50
40	0·09	115	0·88	190	1·70	265	2·56
45	0·14	120	0·93	195	1·76	270	2·62
50	0·19	125	0·99	200	1·82	275	2·68
55	0·25	130	1·04	205	1·87	280	2·74
60	0·30	135	1·10	210	1·93	285	2·79
65	0·35	140	1·15	215	1·98	290	2·85
70	0·40	145	1·21	220	2·04	295	2·91
75	0·45	150	1·26	225	2·10	300	2·97
80	0·51	155	1·31	230	2·16	305	3·03
85	0·56	160	1·37	235	2·21	310	3·09
90	0·61	165	1·42	240	2·27	315	3·15
95	0·66	170	1·48	245	2·33	320	3·21
100	0·72	175	1·54	250	2·39		
105	0·77	180	1·59	255	2·44		

[1]) Vereinszsch. 1885, S. 1012.

[2]) Baumann, Vereinszsch. 1890, S. 778.

nach der Tabelle II von Baumann[1]), während die Arbeitsweise genau nach Herzfelds Vorschrift einzuhalten ist.

b) Die gewichtsanalytische Bestimmung größerer Mengen Invertzucker neben Rohrzucker.

Zu diesem Ende hat zuerst Meissl[2]) eine Faktorentabelle aufgestellt, die dann von Hiller[3]) zwecks Bestimmung auch größerer Invertzuckermengen erweitert worden ist. Nach der ursprünglichen Vorschrift ermittelt man zunächst die Polarisation des Normalgewichtes der Substanz, die unter Bleiessigklärung zu 100 ccm Flüssigkeit gelöst ist, fällt hierauf in einem aliquoten Teile des Filtrates das überschüssige Blei durch die nötige Menge Natriumkarbonatlösung aus und füllt zu einem bestimmten Volumen auf; vom Filtrate verwendet man 50 ccm zur Invertzuckerbestimmung nach der bekannten Methode. Die Verdünnung der Lösung geschieht am besten derartig, daß die zur Invertzuckerbestimmung gelangenden 50 ccm 100—200 mg Invertzucker enthalten, demnach 200—400 mg Kupfer liefern.

Die „Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze, Anlage B" ermöglichen eine vereinfachte, weniger Umrechnungen erfordernde Ausführung dieser Methode, wobei jedoch auf die Bleiessigklärung verzichtet werden muß. Die anzuwendende Substanzmenge wird, wie folgt, festgestellt: Man löst 10 g des Untersuchungsmateriales zu 100 ccm, bringt in mehrere Reagensgläser je 5 ccm Fehlingsche Lösung und verschiedene Mengen der Substanzlösung, nämlich in das erste 8, in das zweite 6, in das dritte 4 und in das letzte 2 ccm, und kocht auf; dasjenige Reagensgläschen, in dem die Fehlingsche Lösung nicht mehr entfärbt wird, bestimmt die Menge der anzuwendenden Substanz. Ist dies z. B. bei 6 ccm der Substanzlösung der Fall, so wägt man zur Invertzuckerbestimmung 6 g der Substanz ab, löst in 50 ccm Wasser, versetzt, ohne vorher mit Bleiessig zu klären, mit 50 ccm Fehlingscher Lösung, kocht 2 Minuten und verfährt in bekannter Weise.

Will man die Vereinfachung des Verfahrens beibehalten, auf die Bleiessigklärung jedoch nicht verzichten, so empfiehlt sich die Anwendung folgender Vorschrift: Man löst 27,5 g des Untersuchungsmateriales in Wasser, bringt die Lösung in ein 125 ccm-Kölbchen, klärt mit Bleiessig, füllt mit Wasser bis zur Marke, mischt und filtriert. Von diesem Filtrate bringt man mittels einer Pipette, je nach dem Ausfalle obiger Vorprüfung, 80, 60, 40, 20 oder 10 ccm Flüssigkeit (je 17,6, 13,2, 8,8, 4,4, 2,2 g Substanz enthaltend) in einen Meßkolben mit 100 bezw. 110 ccm-

[1]) Vereinszsch. 1892, S. 825.
[2]) Vereinszsch. 1883, S. 765.
[3]) Vereinszsch. 1889, S. 734.

Marke, fügt Wasser bis zur ersten, Natriumkarbonatlösung (30 Teile krystallisierter Soda zu 100 Teilen Wasser gelöst) bis zur zweiten Marke hinzu, mischt und filtriert. 50 ccm dieses Filtrates (je nach stattgehabter Abmessung 8, 6, 4, 2 oder 1 g Substanz enthaltend) werden mit 50 ccm Fehlingscher Lösung in bekannter Weise 2 Minuten im Sieden erhalten und liefern hierbei eine gewisse Kupfermenge Cu.

Die Berechnung geschieht, wie folgt: Es sei P die Polarisation der Substanz und p ihre zur Invertzuckerbestimmung angewandte Menge, die Cu g Kupfer ergeben habe. Die in p g enthaltene Menge Invertzucker beträgt annähernd $= \frac{Cu}{2}$ und soll mit A bezeichnet werden.

Tab. III.

Tabelle der bei der Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker in Rechnung zu stellenden Faktoren[1]). (Von E. Hiller.)

Invertzucker auf 100 Gesamtzucker = B	Milligramm Invertzucker = A						
	200	175	150	125	100	75	50
100	56·4	55·4	54·5	53·8	53 2	53·0	53·0
90	56·3	55·3	54·4	53·8	53·2	52·9	52·9
80	56·2	55·2	54·3	53·7	53·2	52·7	52·7
70	56·1	55·1	54·2	53·7	53·2	52·6	52·6
60	55·9	55·0	54·1	53·6	53·1	52·5	52·4
50	55·7	54·9	54·0	53·5	53·1	52·3	52·2
40	55·6	54·7	53·8	53·2	52·8	52·1	51·9
30	55·5	54·5	53·5	52·9	52·5	51·9	51·6
20	55·4	54·3	53·3	52·7	52·2	51·7	51·3
10	54·6	53·6	53·1	52·6	52·1	51·6	51·2
9	54·1	53·6	52 6	52·1	51·6	51·2	50·7
8	53·6	53·1	52·1	51·6	51·2	50·7	50·3
7	53·6	53·1	52·1	51·2	50·7	50·3	49·8
6	53·1	52·6	51·6	50·7	50·3	49·8	48·9
5	52·6	52·1	51·2	50·3	49·4	48·9	48·5
4	52·1	51·2	50·7	49·8	48·9	47·7	46 9
3	50·7	50·3	49·8	48·9	47·7	46·2	45·1
2	49·9	48·9	48·5	47·3	45·8	43·3	40·0
1	47·7	47·3	46 5	45·1	43·3	41·2	38·1

Es ergibt sich dann aus der Proportion:

$$\left(A + \frac{p \times P}{100}\right) : A = 100 : B$$

[1]) Das Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 nebst den Ausführungsbestimmungen (Berlin 1896), S. 155. Vergl. Vereinsz. 1889, S. 735.

für B diejenige Menge Invertzucker, die in 100 Teilen des Gemisches von Rohrzucker + Invertzucker vorhanden ist. Den prozentischen Invertzuckergehalt der Substanz findet man mit Hilfe der Formel

$$\frac{Cu}{p} \times F = \text{Proz. Invertzucker},$$

in der p die angewandte Menge der Substanz und F einen aus der Tabelle III zu entnehmenden Faktor bedeutet. Man benutzt dabei diejenige Spalte und diejenige Zeile der Tabelle, deren Bezeichnungen den für A und B gefundenen Werten am nächsten kommen; an dem betreffenden Kreuzungspunkte findet sich der gesuchte Faktor F.

Bei sehr invertzuckerreichen Substanzen legt man statt des durch Polarisation festgestellten, besser den durch Inversion und Gewichtsanalyse (s. den folgenden Abschnitt c) ermittelten Gesamtzuckergehalt der Berechnung zu Grunde.

c) Die gewichtsanalytische Inversionsmethode.

Bei Gegenwart sehr großer Mengen Invertzucker bestimmt man nach vorangegangener Inversion den Gesamtzuckergehalt als Invertzucker (invertierter Rohrzucker + ursprünglich vorhandener Invertzucker) und berechnet aus dem gefundenen Kupfer den Gesamtzucker als Rohrzucker. Den durch eine gleichzeitige besondere Bestimmung nach b) ermittelten Invertzuckergehalt der ursprünglichen Substanz rechnet man durch Verminderung um $^1/_{20}$ [1]) auf Rohrzucker um und zieht diesen Wert von dem Gesamtzuckergehalte ab; die Differenz ergibt den Gehalt an Saccharose.

Die von Herzfeld [2]) ausgearbeitete Tabelle IV macht bei genauer Innehaltung der Arbeitsvorschrift jede Rechnung überflüssig, indem sie den der gefundenen Kupfermenge entsprechenden Prozentgehalt an Gesamtzucker, als Rohrzucker berechnet, unmittelbar angibt.

Die Untersuchung wird, wie folgt, ausgeführt. Man bedient sich zur Überführung des Rohrzuckers in Invertzucker der Herzfeldschen Inversionsvorschrift [3]), indem man das halbe Normalgewicht (13 g) der Substanz im 100 ccm-Kölbchen mit 75 ccm Wasser löst, 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 hinzufügt, in einem auf 70° C. erhitzten Wasserbade unter Umschwenken auf 67° erwärmt, wozu etwa 3 Minuten erforderlich sind, noch genau 5 Minuten auf einer Temperatur von 67—70°

[1]) Da 95 Gewichtsteile Rohrzucker bei der Inversion 100 Gewichtsteile Invertzucker geben, so erhält man den Gehalt an Rohrzucker, wenn man die betreffende Menge Invertzucker mit 0,95 multipliziert oder sie um den 20. Teil verkleinert.

[2]) Vereinszsch. 1896, S. 417.

[3]) Herzfeld, Vereinszsch. 1898, S. 699; über die Ausführung der Inversion zu polarimetrischen Zwecken s. weiter unten.

Tab. IV.

Tabelle zur Berechnung des, dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden prozentischen Rohrzuckergehaltes aus der gefundenen Kupfermenge bei 3 Minuten Kochdauer und Anwendung von 0,1625 g Substanz[1]). (Von Herzfeld.)

Kupfer mg	Rohrzucker Proz.	Kupfer mg	Rohrzucker Proz.	Kupfer mg	Rohrzucker Proz.	Kupfer mg	Rohrzucker Proz.
79	24·57	126	38·87	173	53·63	220	68·87
80	24·87	127	39·18	174	53·95	221	69·20
81	25·17	128	39·49	175	54·27	222	69·53
82	25·47	129	39·80	176	54·59	223	69·87
83	25·78	130	40·11	177	54·91	224	70·20
84	26·08	131	40·42	178	55·23	225	70·53
85	26·38	132	40·73	179	55·55	226	70·86
86	26·68	133	41·04	180	55·87	227	71·19
87	26·98	134	41·35	181	56·19	228	71·53
88	27·29	135	41·66	182	56·51	229	71·86
89	27·59	136	41·98	183	56·83	230	72·19
90	27·89	137	42·29	184	57·15	231	72·52
91	28·19	138	42·60	185	57·47	232	72·85
92	28·50	139	42·91	186	57·79	233	73·18
93	28·80	140	43·22	187	58·11	234	73·51
94	29·10	141	43·53	188	58·43	235	73·85
95	29·40	142	43·85	189	58·75	236	74·18
96	29·71	143	44·16	190	59·07	237	74·51
97	30·02	144	44·48	191	59·39	238	74·84
98	30·32	145	44 79	192	59·72	239	75·17
99	30·63	146	45·10	193	60·04	240	75·50
100	30·93	147	45·42	194	60·36	241	75·83
101	31·24	148	45·73	195	60·69	242	76·17
102	31·54	149	46·05	196	61·01	243	76·51
103	31·85	150	46·36	197	61·33	244	76·84
104	32·15	151	46·68	198	61·65	245	77·18
105	32·45	152	46·99	199	61·98	246	77·51
106	32·76	153	47·30	200	62·30	247	77·85
107	33·06	154	47·62	201	62·63	248	78·18
108	33·36	155	47·93	202	62·95	249	78·52
109	33·67	156	48·25	203	63·28	250	78·85
110	33·97	157	48·56	204	63·60	251	79·19
111	34·27	158	48·88	205	63·93	252	79·53
112	34·58	159	49·19	206	64·26	253	79·88
113	34·88	160	49·50	207	64·58	254	80 22
114	35·19	161	49·82	208	64·91	255	80·56
115	35·49	162	50·13	209	65·23	256	80·90
116	35·80	163	50·45	210	65·56	257	81·24
117	36·10	164	50·76	211	65·89	258	81·59
118	36·41	165	51·08	212	66·22	259	81·93
119	36·71	166	51·40	213	66·55	260	82 27
120	37·01	167	51·72	214	66·88	261	82·61
121	37·32	168	52·04	215	67·21	262	82·95
122	37·63	169	52·35	216	67·55	263	83·30
123	37·94	170	52·67	217	67·88	264	83·64
124	38·25	171	52·99	218	68·21	265	83·98
125	38·56	172	53·31	219	68·54	266	84·32

[1]) Das Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 nebst den Ausführungsbestimmungen S. 152.

erhält, dann sofort auf 20° C. abkühlt und zu 100 ccm auffüllt. 50 ccm der gut durchgemischten und filtrierten Flüssigkeit werden mit destilliertem Wasser zu 1 l aufgefüllt, und von dieser wiederum gut durchgemischten Flüssigkeit 25 ccm (= 0,1625 g der ursprünglichen Substanz) in einen Erlenmeyerschen Kolben gebracht. Man neutralisiert dann die vorhandene freie Säure sorgfältig durch allmähliche Zugabe von 25 ccm einer Lösung, die im Liter 1,7 g wasserfreie Soda enthält, versetzt mit 50 ccm Fehling-Soxhletscher Lösung, erhitzt in bekannter Weise zum Sieden und erhält darin 3 Minuten lang. Die weitere Behandlung des ausgeschiedenen Kupferoxydules ist genau dieselbe wie bei a).

Man habe z. B. auf diese Weise 0,162 g Cu und bei der Invertzuckerbestimmung nach b) für 4 g Substanz 0,310 g Cu gefunden. Aus Tabelle IV ergibt sich dann für Cu = 0,162 g der Gesamtzuckergehalt, als Rohrzucker gerechnet, Z = 50,13 Proz. Aus Tabelle III entnimmt man F = 52,1, also $I = \frac{0{,}310 \times 52{,}1}{4} = 4{,}04$ Prozent Invertzucker. Der Gehalt an Invertzucker ist, als Rohrzucker gerechnet, in der Zahl 50,13 für den Gesamtzucker mitenthalten, also zur Berechnung der vorhandenen Saccharose, nach Verminderung um $^1/_{20}$, vom Gesamtzucker in Abzug zu bringen. Man hat demnach 50,13 — 3,84 = 46,29 Proz. Saccharose.

Nach dieser Methode[1]) werden gemäß den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze die Reinheiten (s. weiter unten) derjenigen Zuckerabläufe ermittelt, die mehr als 2 Proz. Invertzucker enthalten. Behördlicherseits wird indessen nicht der oben erwähnte Abzug des Invertzuckers gemacht, sondern der Gesamtzuckergehalt zur Berechnung des Reinheitsquotienten herangezogen.

d) Die maßanalytische Bestimmung des Invertzuckers.

Da das Reduktionsverhältnis der Fehling-Soxhletschen Lösung von der Konzentration abhängig, und jeder gefundene Wert nur für die betreffende Konzentration gültig ist, bei der er bestimmt wurde, so muß man, um zu richtigen Resultaten zu gelangen, stets unter annähernd gleichen Konzentrationsverhältnissen arbeiten. Nach Soxhlet[2]) erhitzt man 25 ccm der Kupfervitriollösung nebst 25 ccm der alkalischen Seignettesalzlösung in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen und setzt von der zu untersuchenden Zuckerlösung langsam portionenweise hinzu, bis die Flüssigkeit nach 2 Minuten langem Kochen nicht mehr blau erscheint; nachdem man durch diese Vorprobe den Invertzuckergehalt der Lösung annähernd festgestellt hat, setzt man ihr so viel Wasser zu, daß sie ein-

[1]) In neuerer Zeit wird bei steuerlichen Untersuchungen eine Kochdauer von nur 2 (statt 3) Minuten verlangt; die entsprechend umgerechneten Tabellen Herzfelds s. Vereinszsch. 1903, S. 538 und 557.

[2]) Journal f. prakt. Chemie II, 21, S. 227.

prozentig wird, erhitzt nun wiederum 50 ccm der unverdünnten Fehlingschen Lösung zum Kochen, fügt von der einprozentigen Lösung so viel bei, als der Menge entspricht die beim Vorversuche völlige Entfärbung hervorbrachte, und kocht 2 Minuten lang. Dann filtriert man durch ein großes Faltenfilter und prüft das Filtrat, falls es nicht ohnehin noch deutlich blau oder grünlich gefärbt ist, auf Kupfer. Dies geschieht durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz. Dunkle Rotfärbung zeigt eine größere Menge, Rosafärbung nur Spuren von Kupfer an; verändert sich aber die Farbe nicht, so war alles Kupfer reduziert, und somit ein Überschuß der Zuckerlösung vorhanden. War Kupfer gegenwärtig, so nimmt man zu einem zweiten Versuche etwas mehr Zuckerlösung, war keines vorhanden, etwas weniger, und setzt diese Versuche so lange (meist fünf- bis sechsmal) fort, bis von zwei Versuchen, bei denen die Mengen der Zuckerlösungen nur um 0,1 ccm differieren, der eine ein kupferhaltiges, der andere ein kupferfreies Filtrat gibt, worauf man deren Mittelwert als Resultat zu betrachten hat. 50 ccm Fehlingscher Lösung entsprechen nach Soxhlet in einprozentiger Lösung bei 2 Minuten Kochdauer: 0,2470 g Invertzucker.

Bei der Untersuchung gefärbter Lösungen kocht man das Filtrat mit einigen Tropfen der Zuckerlösung eine Minute lang, läßt dann drei bis vier Minuten ruhig stehen, gießt die Lösung ab und wischt den Boden des Gefäßes mittels eines mit weichem Filtrierpapiere umwundenen Glasstabes aus; selbst sehr geringe Mengen Kupferoxydul färben hierbei das Papier rot. — Die Resultate dieses volumetrischen Verfahrens sind mindestens auf 0,2 Proz. genau.

Um ganz sicher zu gehen, empfiehlt es sich, den Titer der Kupferlösung einer regelmäßigen Kontrolle zu unterwerfen, indem man sich dazu einer reinen Invertzuckerlösung von genau bekanntem Gehalte bedient. Zu diesem Zwecke invertiert man in einem 100 ccm-Kölbchen 9,5 g völlig reinen Rohrzucker nach der oben beschriebenen Herzfeldschen Inversionsvorschrift; nach dem Auffüllen bis zur Marke und gutem Durchschütteln bringt man von der nunmehr zehnprozentigen Invertzuckerlösung 20 ccm (= 2,0 g Invertzucker) mittels der Pipette in einen Literkolben, neutralisiert genau mit verdünnter Sodalösung und füllt zur Marke auf. Man hat so eine 0,2-prozentige Invertzuckerlösung, mit der man in oben angegebener Weise titriert.

Auf dem unter d) angegebenen Verfahren beruht auch die Methode Claassens[1]) zur Bestimmung des Invertzuckergehaltes der Rüben.

---

[1]) Deutsche Zuckerindustrie 1893, S. 337 und Centralblatt für Zuckerindustrie 1896, No. 83.

110 g fein gehackte oder gemahlene Schnitzel oder Rübenbrei werden unter Zusatz von 10—15 ccm Bleiessig und 2 g gefällten kohlensauren Kalkes mit Wasser in einem $^1/_2$-Literkolben etwa eine Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Nach dem Abkühlen und Auffüllen bis zur Marke wird der ziemlich klare und nur ganz schwach sauer reagierende Saft abgegossen; 100 ccm davon werden mit soviel Bleiessig, als zur völligen Klärung gerade nötig ist, und mit Wasser auf 110 ccm aufgefüllt und filtriert. Von dem Filtrate werden 100 ccm mit Wasser und der zur Ausfällung des Bleies nötigen Menge Sodalösung auf 200 ccm gebracht und wiederum filtriert; 100 ccm dieses Filtrates, die nunmehr den reduzierenden Zucker von 10 g Rüben enthalten, dienen zur Titration mit Fehlingscher Lösung. Zunächst wird der Titer der Fehlingschen Lösung in der Weise festgestellt, daß man zu 10 ccm, die zum Sieden erhitzt sind, eine in der oben angegebenen Weise hergestellte 0,2-prozentige Invertzuckerlösung, bei Gegenwart von 1,5 g Rohrzucker (dem durchschnittlichen Gehalte an Rohrzucker in 10 g Rüben), bis zur völligen, durch die Prüfung mit Blutlaugensalzlösung angezeigten Reduktion in bekannter Weise hinzufließen läßt.

Zur Ausführung der Untersuchung werden die 100 ccm Flüssigkeit (s. o.) mit 10 ccm der Fehlingschen Lösung 2 Minuten im Sieden erhalten und dann mit der obigen Invertzuckerlösung titriert, bis das Filtrat bei Prüfung mit Essigsäure und gelbem Blutlaugensalz sich kupferfrei erweist. Am bequemsten bedient man sich hierzu des von der Papierfabrik Schleicher und Schüll in Düren angefertigten Tupfreaktionspapieres. Die Differenz zwischen den für die Titerstellung und für die Untersuchung verbrauchten ccm Invertzuckerlösung, mit 0,002 multipliziert, ergibt den Invertzuckergehalt von 10 g Rüben, das Zehnfache hiervon den Prozentgehalt.

D. Zuckerrübensamen.

Die für den Zuckerrübensamenhandel aufgestellten „Magdeburger Normen[1])“ enthalten folgende Bestimmungen:

Der Rübensamen ist in guter und gesunder Beschaffenheit zu liefern und muß den folgenden Normen entsprechen.

1. 1 kg Rübensamen soll in 14 Tagen wenigstens 70000 Keime liefern;
2. hiervon müssen in 6 Tagen wenigstens 46000 Keime ausgetrieben sein;
3. von 100 Samenknäulen müssen mindestens 75 gekeimt haben;

[1]) Vereinszsch. 1896, S. 531.

4. der Wassergehalt ist bis einschließlich 14 Proz. normal; bis einschließlich 17 Proz. Wassergehalt bleibt die Ware noch lieferbar; es ist jedoch bei über 14—17 Proz. ein dem Gewichte des Wassers entsprechender Prozentsatz zu vergüten;
5. fremde Bestandteile sind bis einschließlich 3 Proz. gestattet; bis einschließlich 5 Proz. fremder Bestandteile bleibt die Ware noch lieferbar; es ist aber bei über 3—5 Proz. ein dem Gewichte der fremden Bestandteile entsprechender Prozentsatz zu vergüten;
6. die Verletzung auch nur einer der Normen von 1 bis 5 macht die Ware zu einer nicht lieferbaren;
7. Differenzen bei Untersuchungen werden endgültig entschieden durch das Mittel zwischen einer neuen Untersuchung seitens derjenigen Station, die die bestrittene Untersuchung gemacht, und einer vom Laboratorium des Vereines für Zuckerindustrie (Berlin) vorzunehmenden Untersuchung.

Auf die Einzelheiten dieser speziell landwirtschaftlichen Untersuchungen kann jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden; bemerkt sei, daß die Normen anderer Länder von den oben angeführten in verschiedenen Punkten abweichen, und daß auch in Deutschland selbst einige dieser Vorschriften als reformbedürftig angesehen werden.

II. Rübensäfte, Dünnsäfte und die bei der Saftarbeit in Betracht kommenden Produkte.

(Absüßwässer, ausgelaugte Schnitzel, Preßschlamm.)

1. Rübensaft, Dünnsaft.

Während es bei Rübensaft längst als unumstößliche Regel galt, daß er sofort nach seiner Herstellung auch zu analysieren sei, glaubte man Saftproben, insbesondere Proben von Diffusionssaft, durch Zusatz kleiner Mengen Chloroform, Formaldehyd, Schwefelkohlenstoff u. dergl., vor allem aber von Sublimat, längere Zeit hindurch unzersetzt erhalten und so zuverlässige Durchschnittsproben größerer Betriebsabschnitte aufsammeln zu können. Daß die, u. a. von Courtonne[1]) empfohlenen, ganz minimalen Mengen Sublimat (Sublimatpastillen[2]) nicht ausreichend seien, zeigte schon Pellet[3]) und riet die Beigabe derartig zu bemessen, daß ein Rest unzersetzten Sublimates nachweisbar bleibe; die furchtbare Giftnatur des Sublimates macht indessen die Handhabung konzentrierter Lösungen keineswegs unbedenklich, auch erhöht

[1]) Deutsche Zuckerindustrie 1899, S. 1206.
[2]) Centralblatt f. d. Z.-I. 1896, S. 953.
[3]) Bull. Ass. Chim. 1901, Bd. 19, S. 725.

nach Pellet z. B. 1 g Sublimat im l die aräometrische Anzeige schon um 2,15° Brix, und endlich ist, falls auch der Invertzuckergehalt bestimmt werden soll, die Entnahme einer zweiten, von Sublimat freien Parallelprobe erforderlich. Ferner wiesen aber Claassen[1]) und Herrmann[2]) durch eine Reihe eingehender Untersuchungen nach, daß, ebenso wie die stärksten üblichen Zusätze von Sublimat (0,05 Proz.), auch jene von Chloroform (0,5—1 Proz.), Formaldehyd (0,1—0,35 Proz.) und dergl. Mitteln nicht genügen, um die, unter allen Umständen erforderliche völlige Haltbarkeit des Diffusionssaftes, über ganz kurze Zeit (etwa zwei Stunden) hinaus zu gewährleisten; will man also nicht zu dem ehemals üblichen Beimischen von Bleiessig zurückgreifen, von dem man Abstand nahm, weil es $^1/_{10}$, mindestens aber $^1/_{20}$ Volum betragen muß und daher eine Berücksichtigung der Volumenveränderung bedingt, so ist es allein richtig, Einzelproben zu analysieren. Man entnimmt diese in entsprechend kurzen Zwischenräumen, wobei Ablaßhähne, Ventile, Rohre u. s. f. sorgfältigst rein zu halten und ebenso nur bestens gereinigte Gefäße anzuwenden sind, und schreitet sofort zur Spindelung und Polarisation; die (am besten kontinuierlich erfolgende) Ansammlung einer Durchschnittsprobe zwecks Vergleich und Kontrolle der bloßen Spindelung ist, da hierbei erfahrungsgemäß binnen 4—6 Stunden keine merklichen Veränderungen eintreten, zulässig und empfehlenswert.

A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Diese erfolgt, je nach der geforderten Schnelligkeit und Genauigkeit,
mit Hilfe von Aräometern,
unter Anwendung von Pyknometern,
oder mittels der hydrostatischen Wage von Mohr-Westphal.

Die Flüssigkeit muß vorher entluftet werden, was entweder durch zeitweiliges Stehenlassen oder schneller durch Evakuieren in einer Flasche mit Ablaufhahn geschieht. Ein praktischer Entluftungsapparat ist von Dr. Brumme-Löbejün[3]) konstruiert worden.

Die in der Praxis der Zuckerfabrikation üblichen Aräometer sind die Saccharometer von Balling, deren Skala von diesem Forscher durch Einsenken des Instrumentes in reine Zuckerlösungen von bekannter Konzentration bestimmt und später von Brix nochmals sorgfältig festgestellt und berechnet wurde. Die geringen Differenzen dieser beiden Skalen sind für die Praxis ohne Bedeutung. Bei Untersuchung reiner Zuckerlösungen geben solche Aräometer direkt die den spezifischen Gewichten entsprechenden Gewichtsprozente Zucker an. Bei unreinen

[1]) Centralblatt f. d. Z.-I. 1902, Bd. 11, S. 10 u. 100.
[2]) Ebd. 1904, Bd. 12, S. 489 u. 701.
[3]) Österreichische Chemikerzeitung 1898, S. 314.

Fabrikationsprodukten sind hingegen die „Grade Brix" natürlich nicht mit dem vorhandenen reinen Zucker gleichwertig, sondern schließen die gesamte Trockensubstanz, also auch die gelösten Nichtzuckerstoffe mit ein; da diese jedoch die Dichtigkeit der Lösungen nicht in dem nämlichen Sinne beeinflussen wie der Zucker, so ergibt in allen solchen Fällen der Saccharometer nicht den genauen, wahren Gehalt an allen gelösten Stoffen, d. i. die „wirkliche" Trockensubstanz, sondern nur die sog. „scheinbare" Trockensubstanz, die von der wirklichen um so mehr abweicht, je mehr Nichtzucker vorhanden ist.

Was den Zusammenhang zwischen Zuckergehalten und spezifischen Gewichten wäßriger Lösungen anbelangt, so sind die zur Zeit weitaus genauesten und den höchsten Anforderungen an Zuverlässigkeit entsprechenden Untersuchungen jene von Plato, Domke und Harting, die sich ausführlich in den „Wissenschaftlichen Abhandlungen der k. Normal-Eichungs-Kommission" (Berlin 1900) niedergelegt finden; 134, bei 14 bis 26° C. ausgeführte und für t = 15° umgerechnete Hauptbestimmungen liegen zwei ausführlichen Tafeln zu Grunde[1]), die die wahren Dichten von Zuckerlösungen mit 0,1 bis 70,9, bezw. 100 Proz. Zuckergehalt angeben, und zwar die erste bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°, die zweite bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°. Die letztere Tabelle[2]) sollte, da die Normaltemperatur von 20° C. nach internationalen Beschlüssen für alle zuckeranalytischen Arbeiten vorgeschrieben ist, eigentlich bei sämtlichen Untersuchungen ausschließlich benützt werden; in Wirklichkeit hat sie aber vorerst selbst in Deutschland noch so gut wie keinen Eingang in die Praxis gefunden, teils weil man (angeblich der Vergleichbarkeit der Resultate wegen) mit großer Zähigkeit an den alten bei 17,5° C. graduierten Meßgeräten und den zugehörigen Tafeln festhält, teils weil letztere, in für viele Zwecke erwünschter Weise, auch den Zusammenhang der spezifischen Gewichte mit den Graden nach Baumé ersichtlich machen. Angaben nach Graden Baumé werden aber für manche Handelsprodukte, z. B. Sirupe, Melassen, eingedickte Entzuckerungslaugen u. dergl., immer noch verlangt, obwohl die Skala Baumés eine rein empirische ist und ihre Grade in keinerlei direktem Zusammenhange mit dem Zuckergehalte der Lösungen stehen; zudem unterscheidet man auch noch die „alten" und (die richtiger berechneten, für Handelszwecke aber weniger gebräuchlichen) „neuen" Grade Baumé.

Den herrschenden Verhältnissen und tatsächlichen Bedürfnissen Rechnung tragend, ist an dieser Stelle auf den Abdruck der Platoschen Tafel vorerst noch verzichtet worden, und es folgt nachstehend die

[1]) Vereinszsch. 1900, S. 982, 1005, 1107, 1123.

[2]) Siehe Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, S. 1071 ff.

derzeit noch fast allgemein gebräuchliche und geforderte, wenngleich ungenauere Tabelle V von Mategczek[1]) und Scheibler[2]):

Tab. V.

Zum Vergleich zwischen Gewichtsprozenten oder Graden nach Brix, spezifischem Gewicht, und Graden nach Baumé, für reine Zuckerlösungen von 0 bis 95 Prozent. (Temperatur: 17,5° Celsius.)
Von Scheibler und Mategczek.

Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé	
		neue	alte			neue	alte			neue	alte
0·0	1·00000	0·0	0·0	3·9	1·01531	2·2	2·2	7·8	1·03105	4·4	4·3
0·1	1·00038	0·1	0·1	4·0	1·01570	2·3	2·2	7·9	1·03146	4·5	4·4
0·2	1·00077	0·1	0·1	4·1	1·01610	2·3	2·3	8·0	1·03187	4·5	4·4
0·3	1·00116	0·2	0·2	4·2	1·01650	2·4	2·3	8·1	1·03228	4·6	4·5
0·4	1·00155	0·2	0·2	4·3	1·01690	2·4	2·4	8·2	1·03270	4·6	4·6
0·5	1·00193	0·3	0·3	4·4	1·01730	2·5	2·4	8·3	1·03311	4·7	4·6
0·6	1·00232	0·3	0·3	4·5	1·01770	2·55	2·5	8·4	1·03352	4·8	4·7
0·7	1·00271	0·4	0·4	4·6	1·01810	2·6	2·6	8·5	1·03393	4·8	4·7
0·8	1·00310	0·45	0·4	4·7	1·01850	2·7	2·6	8·6	1·03434	4·9	4·8
0·9	1·00349	0·5	0·5	4·8	1·01890	2·7	2·7	8·7	1·03475	4·9	4·8
1·0	1·00388	0·6	0·55	4·9	1·01930	2·8	2·7	8·8	1·03517	5·0	4·9
1·1	1·00427	0·6	0·6	5·0	1·01970	2·8	2·8	8·9	1·03558	5·0	4·9
1·2	1·00466	0·7	0·7	5·1	1·02010	2·9	2·8	9·0	1·03599	5·1	5·0
1·3	1·00505	0·7	0·7	5·2	1·02051	2·95	2·9	9·1	1·03640	5·2	5·0
1·4	1·00544	0·8	0·8	5·3	1·02091	3·0	2·9	9·2	1·03682	5·2	5·1
1·5	1·00583	0·85	0·8	5·4	1·02131	3·1	3·0	9·3	1·03723	5·3	5·2
1·6	1·00622	0·9	0·9	5·5	1·02171	3·1	3·0	9·4	1·03765	5 3	5·2
1·7	1·00662	1·0	0·9	5·6	1·02211	3·2	3·1	9·5	1·03806	5·4	5·3
1·8	1·00701	1·0	1·0	5·7	1·02252	3·2	3·2	9·6	1·03848	5·4	5·3
1·9	1·00740	1·1	1·05	5·8	1·02292	3·3	3·2	9·7	1·03889	5·5	5·4
2·0	1·00779	1·1	1·1	5·9	1·02333	3·35	3·3	9·8	1·03931	5·55	5·4
2·1	1·00818	1·2	1·2	6·0	1·02373	3·4	3·3	9·9	1·03972	5·6	5·5
2·2	1·00858	1·2	1·2	6·1	1·02413	3·5	3·4	10·0	1·04014	5·7	5·5
2·3	1·00897	1·3	1·3	6·2	1·02454	3·5	3·4	10·1	1·04055	5·7	5·6
2·4	1·00936	1·4	1·3	6·3	1·02494	3·6	3·5	10·2	1·04097	5·8	5·7
2·5	1·00976	1·4	1·4	6·4	1·02535	3·6	3·6	10·3	1·04139	5·8	5·7
2·6	1·01015	1·5	1·4	6·5	1·02575	3·7	3·6	10·4	1·04180	5·9	5·8
2·7	1·01055	1·5	1·5	6·6	1·02616	3·7	3·7	10·5	1·04222	5·9	5·8
2·8	1·01094	1·6	1·55	6·7	1·02657	3·8	3·7	10·6	1·04264	6·0	5·9
2·9	1·01134	1·6	1·6	6·8	1·02697	3·9	3·8	10·7	1·04306	6·1	5·9
3·0	1·01173	1·7	1·7	6·9	1·02738	3·9	3·8	10·8	1·04348	6·1	6·0
3·1	1·01213	1·8	1·7	7·0	1·02779	4·0	3·9	10·9	1·04390	6·2	6·05
3·2	1·01252	1·8	1·8	7·1	1·02819	4·0	3·9	11·0	1·04431	6·2	6·1
3·3	1·01292	1·9	1·8	7·2	1·02860	4·1	4·0	11·1	1·04473	6·3	6·2
3·4	1·01332	1·9	1·9	7·3	1·02901	4·1	4·1	11·2	1·04515	6·3	6·2
3·5	1·01371	2·0	1·9	7·4	1·02942	4·2	4·1	11·3	1·04557	6·4	6·3
3·6	1·01411	2·0	2·0	7·5	1·02983	4·25	4·2	11·4	1·04599	6·5	6·3
3·7	1·01451	2·1	2·0	7·6	1·03024	4·3	4·2	11·5	1·04641	6·5	6·4
3·8	1·01491	2·2	2·1	7·7	1·03064	4·4	4·3	11·6	1·04683	6·6	6·4

[1]) Vereinszsch. 1865, S. 580; 1874, S. 827.

[2]) Vereinszsch. 1870. S. 263; 1874, S. 950; 1877, S. 32.

Tabelle V (Fortsetzung).

Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé	
		neue	alte			neue	alte			neue	alte
11·7	1·04726	6·6	6·5	16·6	1·06827	9·4	9·2	21·5	1·09004	12·1	11·9
11·8	1·04768	6·7	6·55	16·7	1·06871	9·4	9·25	21·6	1·09049	12·1	11·95
11·9	1·04810	6·7	6·6	16·8	1·06914	9·5	9·3	21·7	1·09095	12·2	12·0
12·0	1·04852	6 8	6·7	16·9	1·06958	9·5	9·4	21·8	1·09140	12·3	12·05
12·1	1·04894	6·8	6·7	17·0	1·07002	9·6	9·4	21·9	1·09185	12·3	12·1
12·2	1·04937	6·9	6·8	17·1	1·07046	9·7	9·5	22·0	1·09231	12·4	12·2
12·3	1·04979	7·0	6·8	17·2	1·07090	9·75	9·5	22·1	1·09276	12·5	12·2
12·4	1·05021	7·0	6·9	17·3	1·07133	9·8	9·6	22·2	1·09321	12·5	12 3
12·5	1·05064	7·1	6·9	17·4	1·07177	9·8	9·6	22·3	1·09367	12·6	12·3
12·6	1·05106	7·1	7·0	17·5	1·07221	9·9	9·7	22·4	1·09412	12·6	12·4
12·7	1·05149	7·2	7·05	17·6	1·07265	9·9	9·7	22·5	1·09458	12·7	12·4
12·8	1·05191	7·2	7·1	17·7	1·07309	10·0	9·8	22·6	1·09503	12·7	12·5
12·9	1·05233	7·3	7·2	17·8	1·07353	10·0	9·9	22·7	1·09549	12·8	12·55
13·0	1·05276	7·4	7·2	17·9	1·07397	10·1	9·9	22·8	1·09595	12·85	12·6
13·1	1·05318	7·4	7·3	18·0	1·07441	10·1	10·0	22·9	1·09640	12·9	12·7
13·2	1·05361	7·5	7·3	18·1	1·07485	10·2	10·0	23·0	1·06686	13·0	12·7
13·3	1·05404	7·5	7·4	18·2	1·07530	10·3	10·1	23·1	1·09732	13·0	12·8
13·4	1·05446	7·6	7·4	18·3	1·07574	10 3	10·1	23·2	1·09777	13·1	12·8
13·5	1·05489	7·6	7·5	18·4	1·07618	10·4	10·2	23·3	1·09823	13·1	12·9
13·6	1·05532	7·7	7·5	18·5	1·07662	10·4	10·2	23·4	1·09869	13·2	12·9
13·7	1·05574	7·75	7·6	18·6	1·07706	10·5	10·3	23·5	1·09915	13·2	13·0
13·8	1·05617	7·8	7·65	18·7	1·07751	10·5	10·35	23·6	1·09961	13·3	13·0
13·9	1·05660	7·9	7·7	18·8	1·07795	10·6	10·4	23·7	1·10007	13·3	13·1
14·0	1·05703	7·9	7·8	18·9	1·07839	10·6	10·5	23·8	1·10053	13·4	13·15
14·1	1·05746	8·0	7·8	19·0	1·07884	10·7	10·5	23·9	1·10099	13·5	13·2
14·2	1·05789	8·0	7·9	19·1	1·07928	10·8	10·6	24·0	1·10145	13·5	13·3
14·3	1·05831	8·1	7·9	19·2	1·07973	10·8	10·6	24·1	1·10191	13·6	13·3
14·4	1·05874	8·1	8·0	19·3	1·08017	10·9	10·7	24·2	1·10237	13·6	13·4
14·5	1·05917	8·2	8·0	19 4	1·08062	10·9	10·7	24·3	1·10283	13·7	13·4
14·6	1·05960	8·3	8·1	19·5	1·08106	11·0	10·8	24·4	1·10329	13·7	13·5
14·7	1·06003	8·3	8·15	19·6	1·08151	11·1	10·85	24·5	1·10375	13·8	13·5
14·8	1·06047	8·4	8·2	19·7	1·08196	11·1	10·9	24·6	1·10421	13·8	13·6
14·9	1·06090	8·4	8·3	19·8	1·08240	11·2	11·0	24·7	1·10468	13·9	13·6
15·0	1·06133	8·5	8·3	19·9	1·08285	11·2	11·0	24·8	1·10514	14·0	13·7
15·1	1·06176	8·5	8·4	20·0	1·08329	11·3	11·1	24·9	1·10560	14·0	13·75
15·2	1·06219	8·55	8·4	20·1	1·08374	11·3	11·1	25·0	1·10607	14·1	13·8
15·3	1·06262	8·6	8·5	20·2	1·08419	11·4	11·2	25·1	1·10653	14·1	13·9
15·4	1·06306	8·7	8·5	20·3	1·08464	11·5	11·2	25·2	1·10700	14·2	13·9
15·5	1·06349	8·8	8·6	20·4	1·08509	11·5	11·3	25·3	1·10746	14·2	14·0
15·6	1·06392	8·8	8·65	20·5	1·08553	11·6	11·3	25·4	1·10793	14·3	14·0
15·7	1·06436	8·9	8·7	20·6	1·08599	11·6	11·4	25·5	1·10839	14·3	14·1
15·8	1·06479	8·9	8·8	20·7	1·08643	11·7	11·45	25·6	1·10886	14·4	14·1
15·9	1·06522	9·0	8·8	20·8	1·08688	11·7	11·5	25·7	1·10932	14·5	14·2
16·0	1·06566	9 0	8·9	20·9	1·08733	11·8	11·6	25·8	1·10979	14·5	14·2
16·1	1·06609	9·1	8·9	21·0	1·08778	11·8	11·6	25·9	1·11026	14·6	14·3
16·2	1·06653	9·2	9·0	21·1	1·08824	11·9	11·7	26·0	1·11072	14·6	14·35
16·3	1·06696	9·2	9·0	21·2	1·08869	11·95	11·7	26·1	1·11119	14·7	14·4
16·4	1·06740	9·3	9·1	21·3	1·08914	12·0	11·8	26·2	1·11166	14·7	14·5
16·5	1·06783	9·3	9·1	21·4	1·08959	12·0	11·8	26·3	1·11213	14·8	14·5

Tabelle V (Fortsetzung).

Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé	
		neue	alte			neue	alte			neue	alte
26·4	1·11259	14·85	14·6	31·3	1·13594	17·6	17·2	36·2	1·16011	20·25	19·9
26·5	1·11306	14·9	14·6	31·4	1·13642	17·6	17·3	36·3	1·16061	20·3	19·9
26·6	1·11353	15.0	14·7	31·5	1·13691	17·7	17·3	36·4	1·16111	20·4	20·0
26·7	1·11400	15·0	14·7	31·6	1·13740	17·7	17·4	36·5	1·16162	20·4	20·0
26·8	1·11447	15·1	14·8	31·7	1·13788	17·8	17·4	36·6	1·16212	20·5	20·1
26·9	1·11494	15·1	14·8	31·8	1·13837	17·8	17·5	36·7	1·16262	20·5	20·1
27·0	1·11541	15·2	14·9	31·9	1·13885	17·9	17·55	36·8	1·16313	20·6	20·2
27·1	1·11588	15·2	14·9	32·0	1·13934	17·95	17·6	36·9	1·16363	20·6	20·2
27·2	1·11635	15·3	15·0	32·1	1·13983	18·0	17·7	37·0	1·16413	20·7	20·3
27·3	1·11682	15·3	15·1	32·2	1·14032	18·0	17·7	37·1	1·16464	20·7	20·35
27·4	1·11729	15·4	15·1	32·3	1·14081	18·1	17·8	37·2	1·16514	20·8	20·4
27·5	1·11776	15·5	15·2	32·4	1·14129	18·2	17·8	37·3	1·16565	20·9	20·5
27·6	1·11824	15·5	15·2	32·5	1·14178	18·2	17·9	37·4	1·16616	20·9	20·5
27·7	1·11871	15·6	15·3	32·6	1·14227	18·3	17·9	37·5	1·16666	21·0	20·6
27·8	1·11918	15·6	15·3	32·7	1·14276	18·3	18·0	37·6	1·16717	21·0	20·6
27·9	1·11965	15·7	15·4	32·8	1·14325	18·4	18 0	37·7	1·16768	21·1	20·7
28·0	1·12013	15·7	15·4	32·9	1·14374	18·4	18·1	37·8	1·16818	21·1	20·7
28·1	1·12060	15·8	15·5	33·0	1·14423	18·5	18·15	37·9	1·16869	21·2	20·8
28·2	1·12107	15·8	15·55	33·1	1·14472	18·55	18·2	38·0	1·16920	21 2	20·8
28·3	1·12155	15·9	15·6	33·2	1·14521	18·6	18·25	38·1	1·16971	21·3	20·9
28·4	1·12202	16·0	15·7	33·3	1·14570	18·7	18·3	38·2	1·17022	21·35	20·9
28·5	1·12250	16·0	15·7	33·4	1·14620	18·7	18·4	38·3	1·17072	21·4	21·0
28·6	1·12297	16·1	15·8	33·5	1·14669	18·8	18·4	38·4	1·17123	21·5	21·05
28·7	1·12345	16·1	15·8	33·6	1·14718	18·8	18·5	38·5	1·17174	21·5	21·1
28·8	1·12393	16·2	15·9	33·7	1·14767	18·9	18·5	38·6	1·17225	21·6	21·15
28·9	1·12440	16·2	15·9	33·8	1·14817	18·9	18·6	38·7	1·17276	21·6	21·2
29·0	1·12488	16·3	16·0	33·9	1·14866	19·0	18·6	38·8	1·17327	21·7	21·3
29·1	1·12536	16·3	16·0	34·0	1·14915	19·05	18·7	38·9	1·17379	21·7	21·3
29·2	1·12583	16·4	16·1	34·1	1·14965	19·1	18·7	39·0	1·17430	21·8	21·4
29·3	1·12631	16·5	16·1	34·2	1·15014	19·2	18·8	39·1	1·17481	21·8	21·4
29·4	1·12679	16·5	16·2	34·3	1·15064	19·2	18·85	39·2	1·17532	21·9	21·5
29·5	1·12727	16·6	16·25	34·4	1·15113	19·3	18·9	39·3	1·17583	21·9	21·5
29·6	1·12775	16·6	16·3	34·5	1·15163	19·3	18·95	39·4	1·17635	22·0	21·6
29·7	1·12823	16·7	16·4	34·6	1·15213	19·4	19·0	39·5	1·17686	22·05	21·6
29·8	1·12871	16·7	16·4	34·7	1·15262	19·4	19·1	39·6	1·17737	22·1	21·7
29·9	1·12919	16·8	16·5	34·8	1·15312	19·5	19·1	39·7	1·17789	22·2	21·7
30·0	1·12967	16·8	16·5	34·9	1·15362	19·5	19·2	39·8	1·17840	22·2	21·8
30·1	1·13015	16·9	16·6	35·0	1·15411	19·6	19·2	39·9	1·17892	22·3	21·85
30·2	1·13063	16·95	16·6	35·1	1·15461	19·65	19·3	40·0	1·17943	22·3	21·9
30·3	1·13111	17·0	16·7	35·2	1·15511	19·7	19·3	40·1	1·17995	22·4	22·0
30·4	1·13159	17·1	16·7	35·3	1·15561	19·8	19·4	40·2	1·18046	32·4	22·0
30·5	1·13207	17·1	16·8	35·4	1·15611	19·8	19·4	40·3	1·18098	22·5	22·1
30·6	1·13255	17·2	16·85	35·5	1·15661	19·9	19·5	40·4	1·18150	22·5	22·1
30·7	1·13304	17·2	16·9	35·6	1·15710	19·9	19·55	40·5	1·18201	22·6	22·2
30·8	1·13352	17·3	17·0	35·7	1·15760	20·0	19·6	40·6	1·18253	22·6	22·2
30·9	1·13400	17·3	17·0	35·8	1·15810	20·0	19·65	40·7	1·18305	22·7	22·3
31·0	1·13449	17·4	17·1	35·9	1·15861	20·1	19·7	40·8	1·18357	22·8	22·3
31·1	1·13497	17·45	17·1	36·0	1·15911	20·1	19·8	40·9	1·18408	22·8	22·4
31·2	1·13545	17·5	17·2	36·1	1·15961	20·2	19·8	41·0	1·18460	22·9	22·4

Tabelle V (Fortsetzung).

Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé	
		neue	alte			neue	alte			neue	alte
41·1	1·18512	22·9	22·5	46·0	1·21100	25·6	25·1	50·9	1·23777	28·2	27·7
41·2	1·18564	23·0	22·5	46·1	1·21154	25·6	25·1	51·0	1·23832	28·2	27·7
41·3	1·18616	23·0	22·6	46·2	1·21208	25·7	25·2	51·1	1·23888	28·3	27·8
41·4	1·18668	23·1	22·65	46·3	1·21261	25·7	25·2	51·2	1·23943	28·35	27·8
41·5	1·18720	23·1	22·7	46·4	1·21315	25·8	25·3	51·3	1·23999	28·4	27·9
41·6	1·18772	23·2	22·75	46·5	1·21369	25·8	25·35	51·4	1·24055	28·5	27·9
41·7	1·18824	23·25	22·8	46·6	1·21423	25·9	25·4	51·5	1·24111	28·5	28·0
41·8	1·18877	23·3	22·9	46·7	1·21477	25·95	25·45	51·6	1·24166	28·6	28·0
41·9	1·18929	23·4	22·9	46·8	1·21531	26·0	25·5	51·7	1·24222	28·6	28·1
42·0	1·18981	23·4	23·0	46·9	1·21585	26·1	25·6	51·8	1·24278	28·7	28·1
42·1	1·19033	23·5	23·0	47·0	1·21639	26·1	25 6	51·9	1·24334	28·7	28·2
42·2	1·19086	23·5	23·1	47·1	1·21693	26·2	25·7	52·0	1·24390	28·8	28·2
42·3	1·19138	23·6	23·1	47·2	1·21747	26·2	25·7	52·1	1·24446	28·8	28·3
42·4	1·19190	23·6	23·2	47·3	1·21802	26·3	25·8	52·2	1·24502	28·9	28·3
42·5	1·19243	23·7	23·2	47·4	1·21856	26·3	25·8	52·3	1·24558	28·9	28·4
42·6	1·19295	23·7	23·3	47·5	1·21910	26·4	25·9	52·4	1·24614	29·0	28·4
42·7	1·19348	23·8	23·3	47·6	1·21964	26·4	25·9	52·5	1·24670	29·0	28·5
42·8	1·19400	23·8	23·4	47·7	1·22019	26·5	26·0	52·6	1·24726	29·1	28·5
42·9	1·19453	23·9	23·45	47·8	1·22073	26·5	26·0	52·7	1·24782	29·15	28·6
43·0	1·19505	23·95	23·5	47·9	1·22127	26·6	26·1	52·8	1·24839	20·2	28·65
43·1	1·19558	24·0	23·55	48·0	1·22182	26·6	26·1	52·9	1·24895	29·2	28·7
43·2	1·19611	24·1	23·6	48·1	1·22236	26·7	26·2	53·0	1·24951	29·3	28·75
43·3	1·19663	24·1	23·7	48·2	1·22291	26·75	26·2	53·1	1·25008	29·4	28·8
43·4	1·19716	24·2	23 7	48·3	1·22345	26·8	26 3	53·2	1·25064	29·4	28·85
43·5	1·19769	24·2	23·8	48·4	1·22400	26·9	26·35	53·3	1·25120	29·5	28·9
43·6	1·19822	24·3	23·8	48·5	1·22455	26·9	26·4	53·4	1·25177	29·5	28·9
43·7	1·19875	24·3	23·9	48·6	1·22509	27·0	26·45	53·5	1·25233	29·6	29·0
43·8	1·19927	24·4	23·9	48·7	1 22564	27·0	26·5	53·6	1·25290	29·6	29·1
43·9	1·19980	24·4	24·0	48·8	1·22619	27·1	26·6	53·7	1·25347	29·7	29·1
44·0	1·20033	24·5	24·0	48·9	1·22673	27·1	26·6	53·8	1·25403	29·7	29·2
44·1	1·20086	24·55	24·1	49·0	1·22728	27·2	26·7	53·9	1·25460	29·8	29·2
44·2	1·20139	24·6	24·1	49·1	1·22783	27·2	26·7	54·0	1·25517	29·8	29·3
44·3	1·20192	24·65	24·2	49·2	1·22838	27·3	26·8	54·1	1·25573	29·9	29·3
44·4	1·20245	24·7	24·2	49·3	1·22893	27·3	26·8	54·2	1·25630	29·9	29·4
44·5	1·20299	24·8	24·3	49·4	1·22948	27·4	26·9	54·3	1·25687	30·0	29·4
44·6	1·20352	24·8	24·35	49·5	1·23003	27·4	26·9	54·4	1·25744	30·05	29·5
44·7	1·20405	24·9	24·4	49·6	1·23058	27·5	27·0	54·5	1·25801	30·1	29·5
44·8	1·20458	24·9	24·45	49·7	1·23113	27·6	27·0	54·6	1·25857	30·2	29·6
44·9	1·20512	25·0	24·5	49·8	1·23168	27·6	27·1	54·7	1·25914	30·2	29·6
45·0	1·20565	25·0	24·6	49·9	1·23223	27·7	27·1	54·8	1·25971	30·3	29·7
45·1	1·20618	25·1	24·6	50·0	1·23278	27·7	27·2	54·9	1·26028	30·3	29·7
45·2	1·20672	25·1	24·7	50·1	1·23334	27·8	27·2	55·0	1·26086	30·4	29·8
45·3	1·20725	25·2	24·7	50·2	1·23389	27·8	27·3	55·1	1·26143	30·4	29·8
45·4	1·20779	25·2	24·8	50·3	1·23444	27·9	27·3	55·2	1·26200	30·5	29·9
45·5	1·20832	25·3	24·8	50·4	1·23499	27·9	27·4	55·3	1·26257	30·5	29·9
45·6	1·20886	25·4	24·9	50·5	1·23555	28·0	27·45	55·4	1·26314	30·6	30·0
45·7	1·20939	25·4	24·9	50·6	1·23610	28·0	27·5	55·5	1·26372	30·6	30·05
45·8	1·20993	25·5	25·0	50·7	1·23666	28·1	27·55	55 6	1·26429	30·7	30·1
45·9	1·21046	25·5	25·0	50·8	1·23721	28·1	27·6	55·7	1·26486	30·7	30·15

Tabelle V (Fortsetzung).

Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé	
		neue	alte			neue	alte			neue	alte
55·8	1·26544	30·8	30·2	60·7	1·29403	33·35	32·7	65·6	1·32355	35·9	35·2
55·9	1·26601	30·8	30·25	60·8	1·29462	33·4	32·8	65·7	1·32417	35·9	35·25
56·0	1·26658	30·9	30·3	60·9	1·29521	33·45	32·8	65·8	1·32478	36·0	35·3
56·1	1·26716	30·9	30·4	61·0	1·29581	33·5	32·9	65·9	1·32539	36·0	35·35
56·2	1·26773	31·0	30·4	61·1	1·29640	33·6	32·9	66·0	1·32601	36·1	35·4
56·3	1·26831	31·05	30·5	61·2	1·29700	33·6	33·0	66·1	1·32661	36·1	35·5
56·4	1·26889	31·1	30·5	61·3	1·29759	33·7	33·0	66·2	1·32724	36·2	35·5
56·5	1·26946	31·2	30·6	61·4	1·29819	33·7	33·1	66·3	1·32785	36·2	35·6
56·6	1·27004	31·2	30·6	61·5	1·29878	33·8	33·1	66·4	1·32847	36·3	35·6
56·7	1·27062	31·3	30·7	61·6	1·29938	33·8	33·2	66·5	1·32908	36·3	35·7
56·8	1·27120	31·3	30·7	61·7	1·29998	33·9	33·2	66·6	1·32970	36·4	35·7
56·9	1·27177	31·4	30·8	61·8	1·30057	33·9	33·3	66·7	1·33031	36·4	35·8
57·0	1·27235	31·4	30·8	61·9	1·30117	34·0	33·3	66·8	1·33093	36·5	35·8
57·1	1·27293	31·5	30·9	62·0	1·30177	34·0	33·4	66·9	1·33155	36·5	35·9
57·2	1·27351	31·5	30·9	62·1	1·30237	34·1	33·4	67·0	1·33217	36·6	35·9
57·3	1·27409	31·6	31·0	62·2	1·30297	34·1	33·5	67·1	1·33278	36·6	36·0
57·4	1·27464	31·6	31·0	62·3	1·30356	34·2	33·5	67·2	1·33340	36·7	36·0
57·5	1·27525	31·7	31·1	62·4	1·30416	34·2	33·6	67·3	1·33402	36·75	36·1
57·6	1·27583	31·7	31·1	62·5	1·30476	34·3	33·6	67·4	1·33464	36·8	36·1
57·7	1·27641	31·8	31·2	62·6	1·30536	34·3	33·7	67·5	1·33526	36·85	36·2
57·8	1·27699	31·8	31·2	62·7	1·30596	34·4	33·7	67·6	1·33588	36·9	36·2
57·9	1·27758	31·9	31·3	62·8	1·30657	34·4	33·8	67·7	1·33650	36·95	36·3
58·0	1·27816	31·9	31·3	62·9	1·30717	34·5	33·8	67·8	1·33712	37·0	36·3
58·1	1·27874	32·0	31·4	63·0	1·30777	34·5	33·9	67·9	1·33774	37·0	36·4
58·2	1·27932	32·0	31·4	63·1	1·30837	34·6	33·9	68·0	1·33836	37·1	36·4
58·3	1·27991	32·1	31·5	63·2	1·30897	34·6	34·0	68·1	1·33899	37·1	36·5
58·4	1·28049	32·15	31·5	63·3	1·30958	34·7	34·0	68·2	1·33961	37·2	36·5
58·5	1·28107	32·2	31·6	63·4	1·31018	34·7	34·1	68·3	1·34053	37·3	36·6
58·6	1·28166	32·3	31·6	63·5	1·31078	34·8	34·1	68·4	1·34085	37·3	36·6
58·7	1·28224	32·3	31·7	63·6	1·31139	34·85	34·2	68·5	1·34148	37·4	36·7
58·8	1·28283	32·4	31·7	63·7	1·31199	34·9	34·2	68·6	1·34210	37·4	36·7
58·9	1·28342	32·4	31·8	63·8	1·31260	34·95	34·3	68·7	1·34273	37·5	36·8
59·0	1·28400	32·5	31·85	63·9	1·31320	35·0	34·3	68·8	1·34335	37·5	36·8
59·1	1·28459	32·5	31·9	64·0	1·31381	35·1	34·4	68·9	1·34398	37·6	36·9
59·2	1·28518	32·6	31·95	64·1	1·31442	35·1	34·4	69·0	1·34460	37·6	36·9
59·3	1·28576	32·6	32·0	64·2	1·31502	35·2	34·5	69·1	1·34523	37·7	37·0
59·4	1·28635	32·7	32·05	64·3	1·31563	35·2	34·5	69·2	1·34585	37·7	37·0
59·5	1·28694	32·7	32·1	64·4	1·31624	35·3	34·6	69·3	1·34648	37·8	37·1
59·6	1·28753	32·8	32·15	64·5	1·31684	35·3	34·6	69·4	1·34711	37·8	37·1
59·7	1·28812	32·8	32·2	64·6	1·31745	35·4	34·7	69·5	1·34774	37·9	37·2
59·8	1·28871	32·9	32·3	64·7	1·31806	35·4	34·7	69·6	1·34836	37·9	37·2
59·9	1·28930	32·9	32·3	64·8	1·31867	35·5	34·8	69·7	1·34899	38·0	37·3
60·0	1·28989	33·0	32·4	64·9	1·31928	35·5	34·8	69·8	1·34962	38·0	37·3
60·1	1·29048	33·0	32·4	65·0	1·31989	35·6	34·9	69·9	1·35025	38·1	37·4
60·2	1·29107	33·1	32·5	65·1	1·32050	35·6	34·95	70·0	1·35088	38·1	37·4
60·3	1·29166	33·1	32·5	65·2	1·32111	35·7	35·0	70·1	1·35151	38·2	37·5
60·4	1·29225	33·2	32·6	65·3	1·32172	35·7	35·05	70·2	1·35214	38·2	37·5
60·5	1·29284	33·2	32·6	65·4	1·32233	35·8	35·1	70·3	1·35377	38·3	37·6
60·6	1·29343	33·3	32·7	65·5	1·32294	35·8	35·15	70·4	1·35350	38·3	37·6

Tabelle V (Fortsetzung).

Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé	
		neue	alte			neue	alte			neue	alte
70·5	1·35403	38·4	37·7	75·4	1·38547	40·8	40·1	80·3	1·41787	43·2	42·4
70·6	1·35466	38·4	37·7	75·5	1·38612	40·9	40·1	80·4	1·41854	43·3	42·5
70·7	1·35530	38·5	37·8	75·6	1·38677	40 9	40·2	80·5	1·41921	43·3	42·5
70·8	1·35593	38·5	37·8	75·7	1·38743	41·0	40·2	80·6	1·41989	43·4	42·6
70·9	1·35656	38·6	37·9	75·8	1·38808	41·0	40·3	80·7	1·42056	43·45	42·6
71·0	1·35720	38·6	37·9	75·9	1·38873	41·1	40·3	80·8	1·42123	43·5	42·7
71·1	1·35783	38·7	37·9	76·0	1·38939	41·1	40·4	80·9	1·42190	43·55	42·7
71·2	1·35847	38·7	38·0	76·1	1·39004	41·2	40·4	81·0	1·42258	43·6	42·8
71·3	1·35910	38·8	38·0	76·2	1·39070	41·2	40·5	81·1	1·42325	43·65	42·8
71·4	1·35974	38·8	38·1	76·3	1·39135	41·3	40·5	81·2	1·42393	43·7	42·9
71·5	1·36037	38·9	38·1	76·4	1·39201	41·3	40·6	81·3	1·42460	43·7	42·9
71·6	1·36101	38·9	38·2	76·5	1·39266	41·4	40·6	81·4	1·42528	43·8	43·0
71·7	1·36164	39·0	38·2	76·6	1·39332	41·4	40·7	81·5	1·42595	43·8	43·0
71·8	1·36228	39·0	38·3	76·7	1·39397	41·5	40·7	81·6	1·42663	43·9	43·1
71·9	1·36292	39·1	38·3	76·8	1·39463	41·5	40·8	81·7	1·42731	43·9	43·1
72·0	1·36355	39·1	38·4	76·9	1·39529	41·6	40·8	81·8	1·42798	44·0	43·2
72·1	1·36419	39·2	38·4	77·0	1·39595	41·6	40·8	81·9	1·42866	44·0	43·2
72·2	1·36483	39·2	38·5	77·1	1·39660	41·7	40·9	82·0	1·42934	44·1	43·2
72 3	1·36543	39·3	38·5	77·2	1·39726	41·7	40·9	82·1	1·43002	44·1	43·3
72·4	1·36611	39·3	38·6	77·3	1·39792	41·8	41·0	82·2	1·43070	44·2	43·3
72·5	1·36675	39·4	38·6	77·4	1·39858	41·8	41·0	82·3	1·43137	44·2	43·4
72·6	1·36739	39·4	38·7	77·5	1·39924	41·9	41·1	82·4	1·43205	44·3	43·4
72·7	1·36803	39 5	38·7	77·6	1·39990	41·9	41·1	82·5	1·43273	44·3	43·5
72·8	1·36867	39·5	38·8	77·7	1·40056	42·0	41·2	82·6	1·43341	44·4	43·5
72·9	1·36931	39·6	38·8	77·8	1·40122	42·0	41·2	82·7	1·43409	44·4	43·6
73·0	1·36995	39·6	38·9	77·9	1·40188	42·1	41·3	82·8	1·43478	44·5	43·6
73·1	1·37059	39·7	38·9	78·0	1·40254	42·1	41·3	82·9	1·43546	44·5	43·7
73·2	1·37124	39·7	39·0	78·1	1·40231	42·2	41·4	83·0	1·43614	44·6	43·7
73·3	1·37188	39·8	39·0	78·2	1·40387	42·2	41·4	83·1	1·43682	44·6	43·8
73·4	1·37252	39·8	39·1	78·3	1·40453	42·3	41·5	83·2	1·43750	44·7	43·8
73·5	1·37317	39·9	39·1	78·4	1·40520	42·3	41·5	83·3	1·43819	44·7	43·9
73·6	1·37381	39·9	39·2	78·5	1·40586	42·4	41·6	83·4	1·43887	44·8	43·9
73·7	1·37446	40·0	39·2	78 6	1·40652	42·4	41·6	83·5	1·43955	44·8	44·0
73·8	1·37510	40·0	39·3	78·7	1·40719	42·5	41·7	83·6	1·44024	44·9	44·0
73·9	1·37575	40·1	39·3	78·8	1·40785	42·5	41·7	83·7	1·44092	44·9	44·1
74·0	1·37639	40·1	39·4	78·9	1·40852	42·6	41·8	83·8	1·44161	45·0	44·1
74·1	1·37704	40·2	39·4	79·0	1·40918	42·6	41·8	83·9	1·44229	45·0	44·2
74·2	1·37768	40·2	39·5	79·1	1·40985	42·7	41·9	84·0	1·44298	45·1	44·2
74·3	1·37833	40·3	39·5	79·2	1·41052	42·7	41·9	84·1	1·44367	45·1	44·2
74·4	1·37898	40·3	39·6	79·3	1·41118	42·8	42·0	84·2	1·44435	45·15	44·3
74·5	1·37962	40·4	39·6	79·4	1·41185	42·8	42·0	84·3	1·44504	45·2	44·3
74·6	1·38027	40·4	39·7	79·5	1·41252	42·9	42·1	84·4	1·44573	45·25	44·4
74·7	1·38092	40·5	39·7	79·6	1·41318	42·9	42·1	84·5	1·44641	45·3	44·4
74·8	1·38157	40·5	39·8	79·7	1·41385	43·0	42·1	84·6	1·44710	45·35	44·5
74·9	1·38222	40·6	39·8	79 8	1·41452	43·0	42·2	84·7	1·44779	45·4	44·5
75·0	1·38287	40·6	39·9	79·9	1·41519	43·1	42·2	84·8	1·44848	45·4	44·6
75·1	1·38352	40·7	39·9	80·0	1·41586	43·1	42·3	84·9	1·44917	45·5	44·6
75·2	1·38417	40·7	40·0	80·1	1·41653	43·2	42·3	85·0	1·44986	45·5	44·7
75·3	1·38482	40·8	40·0	80·2	1·41720	43·2	42·4	85·1	1·45055	45·6	44·7

Tabelle V (Fortsetzung).

Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsproz. Zucker oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte
85·2	1·45124	45 6	44·8	88·5	1·47426	47·2	46·3	91·8	1·49771	48·8	47·8
85·3	1·45193	45·7	44·8	88·6	1·47496	47·3	46·4	91·9	1·49842	48 9	47·9
85·4	1·45262	45·7	44·9	88·7	1·47567	47·3	46·4	92·0	1·49915	48·9	47·9
85·5	1·45331	45·8	44·9	88·8	1·47637	47·4	46·5	92·1	1·49987	49·0	48·0
85·6	1·45401	45·8	45·0	88·9	1·47708	47·4	46·5	92·2	1·50058	49·0	48·0
85·7	1·45470	45·9	45·0	89·0	1·47778	47·45	46·5	92·3	1·50130	49·05	48·1
85·8	1·45539	45·9	45·0	89·1	1·47849	47·5	46·6	92·4	1·50202	49·1	48·1
85·9	1·45609	46·0	45·1	89·2	1·47920	47·55	46·6	92·5	1·50274	49·15	48·2
86·0	1·45678	46·0	45·1	89·3	1·47991	47·6	46·7	92·6	1·50346	49·2	48·2
86·1	1·45748	46·1	45·2	89·4	1·48061	47·6	46·7	92·7	1·50419	49·2	48·3
86·2	1·45817	46·1	45·2	89·5	1·48132	47·7	46·8	92·8	1·50491	49·3	48·3
86·3	1·45887	46·2	45·3	89·6	1·48203	47·7	46·8	92·9	1·50563	49·3	48·3
86·4	1·45956	46·2	45 3	89·7	1·48274	47·8	46·9	93·0	1·50635	49·4	48·4
86·5	1·46026	46·3	45·4	89·8	1·48345	47·8	46·9	93·1	1·50707	49·4	48·4
86·6	1·46095	46·3	45·4	89·9	1·48416	47·9	47·0	93·2	1·50779	49·5	48·5
86·7	1·46165	46·35	45·5	90·0	1·48486	47·9	47·0	93·3	1·50852	49·5	48·5
86·8	1·46235	46·4	45·5	90·1	1·48558	48·0	47·1	93·4	1·50924	49·6	48·6
86·9	1·46304	46·45	45·6	90·2	1·48629	48·0	47·1	93·5	1·50996	49·6	48·6
87·0	1·46374	46·5	45·6	90 3	1·48700	48·1	47·2	93·6	1·51069	49·6	48·7
87·1	1·46444	46·55	45·7	90·4	1·48771	48·1	47·2	93·7	1·51141	49·7	48·7
87·2	1·46514	46·6	45·7	90·5	1·48842	48·2	47·2	93·8	1·51214	49·7	48·8
87·3	1·46584	46·65	45·8	90·6	1·48913	48·2	47·3	93·9	1·51286	49·8	48·8
87·4	1·46654	46·7	45·8	90·7	1·48985	48·3	47·3	94·0	1·51359	49·8	48·8
87·5	1·46724	46·7	45·8	90·8	1·49056	48·35	47·4	94·1	1·51431	49·85	48·9
87·6	1·46794	46·8	45·9	90·9	1·49127	48·4	47·4	94·2	1·51504	49·9	48·9
87·7	1·46864	46·8	45·9	91·0	1·49199	48·45	47·5	94·3	1·51577	49·9	49·0
87·8	1·46934	46·9	46·0	91·1	1·49270	48·5	47·5	94·4	1·51649	50·0	49·0
87·9	1·47004	46·9	46·0	91·2	1·49342	48·5	47·6	94·5	1·51722	50·0	49·1
88·0	1·47074	47·0	46 1	91·3	1·49413	48·6	47·6	94·6	1·51795	50·1	49·1
88·1	1·47145	47·0	46·1	91·4	1·49485	48·6	47·7	94·7	1·51868	50·1	49·2
88·2	1·47215	47·1	46·2	91·5	1·49556	48·7	47·7	94·8	1·51941	50·2	49·2
88·3	1·47285	47·1	46·2	91·6	1·49628	48·7	47·8	94·9	1·52014	50·2	49·3
88·4	1·47356	47·2	46·3	91·7	1·49700	48·8	47·8	95·0	1·52087	50·3	49·3

Gelangen Zuckerlösungen bei anderer als der Normaltemperatur zur Untersuchung, wie dies in der Praxis (zwecks Ersparung des langwierigen Abkühlens) sehr oft der Fall ist, so sind die Veränderungen des Volumens in Berücksichtigung zu ziehen. Auch diese Aufgabe haben Plato und seine Mitarbeiter auf das gründlichste und mit äußerster Genauigkeit gelöst (a. a. O.), und die von ihnen aufgestellte Haupttabelle[1]) läßt unmittelbar die auf Wasser von 15° C. bezogenen Dichten der Zuckerlösungen von 0,1 bis 70 Proz. Gehalt bei Temperaturen von 0 bis 60° C.

[1]) Vereinszsch. 1900, S. 1110; 1903, S. 526; siehe Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, S. 1077 ff.

ersehen. Aber auch diese Tafel steht bisher in den Fabriklaboratorien nicht in Gebrauch, vielmehr korrigiert man die Angaben des Saccharometers entweder gemäß Scheiblers Tabellen („Die Gehaltsermittlung der Zuckerlösungen durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes derselben", Berlin 1891) oder, da diese ursprünglich eine Normaltemperatur von nur 15° C. voraussetzen, meist nach der Stammer-Sachsschen Tabelle VI; diese bezieht sich auf die Temperatur t = 17,5°, doch hat sie Sachs neuerdings auch für t = 20° umgerechnet[1]).

Tabelle VI.

Umrechnungstabelle der Saccharometerangaben bei verschiedenen Temperaturen auf solche bei 17,5° C. (Von Sachs.)

Temp. nach Celsius	Grade Brix der Lösung												
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	75
	Der abgelesene Betrag ist zu verkleinern um:												
0°	0·27	0·30	0·41	0·52	0·62	0·72	0·82	0·92	0·98	1·11	1·22	1·25	1·29
5	0·23	0·30	0·37	0·44	0·52	0·59	0·65	0·72	0·75	0·80	0·88	0·91	0·94
10	0·20	0·26	0·29	0·33	0·36	0·39	0·42	0·45	0·48	0·50	0·54	0·58	0·61
11	0·18	0 23	0·26	0·28	0·31	0·34	0·36	0·39	0·41	0·43	0·47	0·50	0·53
12	0·16	0·20	0·22	0·24	0·26	0·29	0·31	0·33	0·34	0·36	0·40	0·42	0·46
13	0·14	0·18	0·19	0·21	0·22	0·24	0·26	0·27	0·28	0·29	0·33	0·35	0·39
14	0·12	0·15	0·16	0·17	0·18	0·19	0·21	0·22	0·22	0·23	0·26	0·28	0·32
15	0·09	0·11	0·12	0·14	0·14	0·15	0·16	0·17	0·16	0·17	0·19	0·21	0·25
16	0·06	0·07	0·08	0·09	0·10	0·10	0·11	0·12	0·12	0·12	0·14	0·16	0·18
17	0·02	0·02	0·03	0·03	0·03	0·04	0·04	0·04	0·04	0·04	0·05	0·05	0·06
	Der abgelesene Betrag ist zu vergrößern um:												
18	0·02	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03	0·02
19	0·06	0·08	0·08	0·09	0·09	0·10	0·10	0·10	0·10	0·10	0·10	0·08	0·06
20	0·11	0·14	0·15	0·17	0·17	0·18	0·18	0·18	0·19	0·19	0·18	0·15	0·11
21	0·16	0·20	0·22	0·24	0·24	0·25	0·25	0·25	0·26	0·26	0·25	0·22	0·18
22	0·21	0·26	0·29	0·31	0·31	0·32	0·32	0·32	0·33	0·34	0·32	0·29	0·25
23	0·27	0·32	0·35	0·37	0·38	0·39	0 39	0·39	0·40	0·42	0·39	0·36	0·33
24	0·32	0·38	0·41	0·43	0·44	0·46	0·46	0·47	0·47	0·50	0·46	0·43	0·40
25	0·37	0·44	0·47	0·49	0·51	0·53	0·54	0·55	0·55	0·58	0·54	0·51	0 48
26	0·43	0·50	0·54	0·56	0·58	0·60	0·61	0·62	0·62	0·66	0·62	0·58	0·55
27	0·49	0·57	0·61	0·63	0·65	0·68	0·68	0·69	0·70	0·74	0·70	0·65	0·62
28	0·56	0·64	0·68	0·70	0·72	0·76	0·76	0·78	0·78	0·82	0·78	0·72	0·70
29	0·63	0·71	0·75	0·78	0·79	0·84	0·84	0·86	0·86	0·90	0·86	0·80	0·78
30	0·70	0·78	0·82	0·87	0·87	0·92	0·92	0 94	0·94	0·98	0·94	0 88	0·86
35	1·10	1·17	1·22	1·24	1·30	1·32	1·33	1·35	1·36	1·39	1·34	1·27	1·25
40	1·50	1·61	1·67	1·71	1·73	1·79	1·79	1·80	1·82	1·83	1·78	1·69	1·65
50	—	2·65	2·71	2·74	2·78	2·80	2·80	2·80	2·80	2·79	2·70	2·56	2·51
60	—	3·87	3·88	3·88	3·88	3·88	3·88	3·88	3·90	3·82	3·70	3·43	3·41
70	—	5·17	5·18	5·20	5·14	5·13	5·10	5·08	5 06	4·90	4·72	4·47	4·35
80	—	—	6·62	6·59	6·54	6·46	6·38	6·30	6·26	6·06	5·82	5·50	5·33
90	—	—	8·26	8·16	8·06	7·97	7·83	7·71	7·58	7·30	6·96	6·58	6·37
100	—	—	10·01	9·87	9·72	9·56	9·39	9·21	9·03	8·64	8·22	7·76	7·42

[1]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, S. 1075.

Der Gebrauch auch dieser Tabelle wird jedoch durch Anwendung der Volquartzschen Spindel mit Korrektionsskala[1]) entbehrlich gemacht. Hier ist die Anordnung in der Weise getroffen, daß der Quecksilberfaden des Korrektionsthermometers der Spindel nicht die Temperaturgrade selbst angibt, die bei den meisten Betriebsuntersuchungen ohne Interesse sind, sondern gleich die ihnen entsprechenden Korrektionsgrade, um die also die Anzeige der Spindel zur Rückführung auf die Normaldichte vermehrt oder vermindert werden muß. Ähnliche Zwecke verfolgt die Spindel mit beweglicher Skala von Vosátka[2]).

Eine sehr genaue Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Zuckerlösungen, die namentlich mit Vorteil anzuwenden ist, wenn nur geringe Mengen Material zur Verfügung stehen, beruht auf dem Gebrauche von Pyknometern. Im allgemeinen bedient man sich eines tarierten 50 ccm-Kölbchens, das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit genau bis zur Marke gefüllt wird (Temp. 17,5° oder 20° C.); das Gewicht der Flüssigkeit in g, durch 50 dividiert, ergibt dann unmittelbar deren spezifisches Gewicht. Für sehr genaue Bestimmungen und besondere Fälle, z. B. für die Untersuchung des spezifischen Gewichtes von Melassen, dienen Pyknometer anderer Art, die an betreffender Stelle beschrieben werden sollen.

Die Anwendung der allbekannten Mohr-Westphalschen Wage in ihren verschiedenen Formen bietet hinsichtlich der Zuckerlösungen keinerlei Besonderheiten.

B. Die Bestimmung des Zuckergehaltes.

1. Gewichtsmethode. Man wägt 26 g des Saftes in der Tierschale, spült verlustlos in ein 100 ccm-Kölbchen und fügt Bleiessig[3]) hinzu. Dieser Zusatz von Bleiessig bezweckt nicht nur eine Klärung der Lösung, sondern auch eine Ausfällung optisch aktiver Nichtzuckerstoffe[4]). Im allgemeinen ist der Zusatz dieses Klärmittels so zu bemessen, daß kein merklicher Überschuß vorhanden bleibt; sobald also eine Probe der betreffenden Lösung mit einem weiteren Tropfen Bleiessig keine Fällung mehr ergibt, ist genügend Bleiessig zugesetzt worden; häufig kann schon der Eintritt schwach alkalischer Reaktion als Kennzeichen hierfür dienen. Nach Zusatz des Bleiessigs füllt man bis zur Marke auf, mischt, filtriert und polarisiert.

---

[1]) Vereinszsch. 1896, S. 392.

[2]) Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen, 1903, Bd. 27, S. 689.

[3]) Zubereitung, wie oben angegeben.

[4]) Vergl. Claassen, Vereinszsch. 1890, S. 380 u. 385.

2. Maßmethode. 100 ccm Saft werden in einem Kölbchen, an dessen Hals sich eine Marke für 100 ccm und eine solche für 110 ccm befindet, genau bis zur zweiten Marke mit Bleiessig versetzt, worauf man durchschüttelt und filtriert[1]). Die bei der Polarisation des Filtrates im 200 mm-Rohr gefundene Zahl muß um $^1/_{10}$ vergrößert und mit 0,26 multipliziert werden. Man erhält so Volumprozente Zucker, deren Betrag, durch das spezifische Gewicht dividiert, die Gewichtsprozente Zucker ergibt.

Für den Fabrikbetrieb hat Schmitz[2]) besondere Hilfstabellen berechnet, aus denen, unter gleichzeitiger Hinzuziehung der bezüglichen spezifischen Gewichte, der Zuckergehalt ohne weiteres in Gewichtsprozenten ersehen werden kann.

Seine Tabelle VII gilt für die Maßmethode, unter Berücksichtigung der Klärung mit $^1/_{10}$ Volumen Bleiessig und des für verschiedene Konzentrationen verschiedenen optischen Drehungsvermögens des Rohrzuckers.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes läßt sich mit der Zuckerbestimmung nach der Maßmethode am einfachsten vereinigen, indem man das Kölbchen vor und nach dem Füllen mit 100 ccm Saft genau wägt.

Österreichische Fabriken bedienen sich neuerdings einer von Neumann[3]) aufgestellten kurzen Tabelle VIII, aus der die Zuckermengen zu ersehen sind, die den abgelesenen Polarisationsgraden entsprechen; als durchschnittliche Saftreinheit (s. hierüber weiter unten) ist 90 zu Grunde gelegt, welche Zahl den heutigen Verhältnissen besser entspricht, als die Ziffer 83 von Schmitz; die Ermittelung des spezifischen Gewichtes ist nicht erforderlich. Die Ergebnisse fallen meist um 0,1 Proz. (und auch darüber) höher aus, als die nach Schmitz, und besitzen ausreichende Genauigkeit.

---

[1]) Bei Rübensäften läßt man die durchgemischte Flüssigkeit 10—15 Minuten stehen, ehe man filtriert.

[2]) Vereinszsch. 1880, S. 899.

[3]) Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 1903, Bd. 28, S. 165.

Tab.

Tafel von

für das Soleil-Scheiblersche Polarisations-Instrument für beobachtete Dichtigkeiten

Mit $^1/_{10}$ Bleiessig-Zusatz [1]).

Proz. Brix von 0·5 bis 12·0		Grade am Polarimeter	Prozente Brix und entsprechendes spez. Gewicht									
Zehntel Grade	Proz. Zucker		0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	3·5	4·0	4·5	5·0
			1·0019	1·0039	1·0058	1·0078	1·0098	1·0117	1·0137	1·0157	1·0177	1·0197
0·1°	0·03	1°	0·29	0·29	0·29	0·28	0·28	0·28	0·28	0·28	0·28	0·28
0·2	0·06	2		0·57	0·57	0·57	0·57	0·56	0·56	0·56	0·56	0·56
0·3	0·08	3		0·85	0·85	0·85	0·85	0·85	0·85	0·84	0·84	0·84
0·4	0·11	4			1·14	1·13	1·13	1·13	1·13	1·13	1·12	1·12
0·5	0·14	5			1·42	1·42	1·41	1·41	1·41	1·41	1·40	1·40
0·6	0·17	6				1·70	1·70	1·69	1·69	1·69	1·68	1·68
0·7	0·19	7				1·98	1·98	1·98	1·97	1·97	1·96	1·96
0·8	0·22	8					2·26	2·26	2·26	2·25	2·25	2·24
0·9	0·25	9						2·54	2·54	2·53	2·53	2·52
		10						2·82	2·82	2·81	2·81	2·80
		11							3·10	3·09	3·09	3·08
		12							3·38	3·38	3·37	3·36
		13								3·66	3·65	3·64
		14								3·94	3·93	3·92
		15									4·21	4·20
		16									4·49	4·48
		17										4·77
		18										
		19										
		20										
0·1°	0·03	21										
0·2	0·06	22										
0·3	0·08	23										
0·4	0·11	24										
0·5	0·14	25										
0·6	0·17	26										
0·7	0·19	27										
0·8	0·22	28										
0·9	0·25	29										
		30										
		31										
		32										
		33										
		34										
		35										
		36										
		37										
		38										
		39										

Proz. Brix von 6·0 bis 12·0

[1]) Vereinszeitschrift 1880, S. 899 und 900.

VII.

M. Schmitz,

und. mit Berücksichtigung des veränderlichen spez. Drehungsvermögens des Zuckers.

Mit $^1/_{10}$ Bleiessig-Zusatz.

Prozente Brix und entsprechendes spez. Gewicht										Grade am Polarimeter	Proz. Brix von 12·5 bis 20·0	
5·5	6·0	6·5	7·0	7·5	8·0	8·5	9·0	9·5	10·0		Zehntel Grade	Proz. Zucker
1·0217	1·0237	1·0258	1·0278	1·0298	1·0319	1·0339	1·0360	1·0381	1·0401			
0·28	0·28	0·28	0·28	0·28	0·28	0·28	0·28	0·28	0·28	1°	0·1°	0·03
0·56	0·56	0·56	0·56	0·55	0·55	0·55	0·55	0·55	0·55	2	0·2	0·05
0·84	0·84	0·84	0·83	0·83	0·83	0·83	0·83	0·83	0·82	3	0·3	0·08
1·12	1·12	1·11	1·11	1·11	1·11	1·11	1·10	1·10	1·10	4	0·4	0·11
1·40	1·40	1·39	1·39	1·39	1·38	1·38	1·38	1·38	1·37	5	0·5	0·13
1·68	1·67	1·67	1·67	1·66	1·66	1·66	1·66	1·65	1·65	6	0·6	0·16
1·96	1·95	1·95	1·95	1·94	1·94	1·93	1·93	1·93	1·92	7	0·7	0·19
2·24	2·23	2·23	2·22	2·22	2·22	2·21	2·21	2·20	2·20	8	0·8	0·21
2·52	2·51	2·51	2·50	2·50	2·49	2·49	2·48	2·48	2·47	9	0·9	0·24
2·80	2·79	2·79	2·78	2·78	2·77	2·76	2·76	2·75	2·75	10		
3·08	3·07	3·06	3·06	3·05	3·05	3·04	3·03	3·03	3·02	11		
3·36	3·35	3·34	3·34	3·33	3·32	3·32	3·31	3·30	3·30	12		
3·64	3·63	3·62	3·61	3·61	3·60	3·59	3·59	3·58	3·57	13		
3·92	3·91	3·90	3·89	3·88	3·88	3·87	3·86	3·85	3·85	14		
4·19	4·19	4·18	4·17	4·16	4·15	4·15	4·14	4·13	4·12	15		
4·47	4·47	4·46	4·45	4·44	4·43	4·42	4·41	4·40	4·40	16		
4·76	4·75	4·74	4·73	4·72	4·71	4·70	4·69	4·68	4·67	17		
5·03	5·02	5·01	5·00	4·99	4·99	4·97	4·97	4·96	4·95	18		
5·32	5·31	5·29	5·28	5·27	5·26	5·25	5·24	5·23	5·22	19		
	5·58	5·57	5·56	5·55	5·54	5·53	5·52	5·51	5·50	20		
	5·86	5·85	5·84	5·83	5·82	5·81	5·79	5·78	5·77	21	0·1°	0·03
		6·13	6·12	6·11	6·09	6·08	6·07	6·06	6·05	22	0·2	0·05
		6·41	6·40	6·38	6·37	6·36	6·35	6·33	6·32	23	0·3	0·08
			6·67	6·66	6·65	6·64	6·62	6·61	6·60	24	0·4	0·11
				6·94	6·93	6·91	6·90	6·89	6·87	25	0·5	0·13
				7·22	7·20	7·19	7·17	7·16	7·15	26	0·6	0·16
					7·48	7·46	7·45	7·44	7·42	27	0·7	0·18
					7·76	7·74	7·73	7·71	7·70	28	0·8	0·21
						8·02	8·00	7·99	7·97	29	0·9	0·23
							8·28	8·26	8·25	30		
							8·55	8·54	8·52	31		
							9·83	8·81	8·80	32		
								9·09	9·07	33		
									9·35	34		
									9·62	35		
										36		
										37		
										38		
										39		

Prozente Brix von 12·5 bis 20·0	
Zehntel Grade	Proz. Zucker
0·1°	0·03
0·2	0·05
0·3	0·08
0·4	0·11
0·5	0·13
0·6	0·16
0·7	0·18
0·8	0·21
0·9	0·23

Tabelle VII

Mit $^1/_{10}$ Bleiessig-Zusatz.

Proz. Brix von 0·5 bis 12·0		Grade am	Prozente Brix und entsprechendes spez. Gewicht									
Zehntel Grade	Proz. Zucker	Polarimeter	10·5	11·0	11·5	12·0	12·5	13·0	13·5	14·0	14·5	15·0
			1·0422	1·0443	1·0464	1·0485	1·0506	1·0528	1·0549	1·0570	1·0592	1·0613
0·1°	0·03	1°	0·28	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27
0·2	0·06	2	0·55	0·55	0·55	0·55	0·54	0·54	0·54	0·54	0·54	0·54
0·3	0·08	3	0·82	0·82	0·82	0·82	0·82	0·81	0·81	0·81	0·81	0·81
0·4	0·11	4	1·10	1·10	1·09	1·09	1·09	1·09	1·08	1·08	1·08	1·08
0·5	0·14	5	1·37	1·37	1·36	1·36	1·36	1·36	1·35	1·35	1·35	1·35
0·6	0·17	6	1·64	1·64	1·64	1·64	1·63	1·63	1·62	1·62	1·62	1·62
0·7	0·19	7	1·92	1·91	1·91	1·91	1·90	1·90	1·89	1·89	1·89	1·88
0·8	0·22	8	2·19	2·19	2·18	2·18	2·18	2·17	2·17	2·16	2·16	2·15
0·9	0·25	9	2·47	2·46	2·46	2·45	2·45	2·44	2·44	2·43	2·43	2·42
		10	2·74	2·74	2·73	2·73	2·72	2·71	2·71	2·70	2·70	2·69
		11	3·02	3·01	3·00	3·00	2·99	2·99	2·98	2·97	2·97	2·96
		12	3·29	3·28	3·28	3·27	3·26	3·26	3·25	3·24	3·24	3·23
		13	3·56	3·56	3·55	3·54	3·54	3·53	3·52	3·51	3·51	3·50
		14	3·84	3·83	3·82	3·82	3·81	3·80	3·79	3·78	3·78	3·77
		15	4·11	4·11	4·10	4·09	4·08	4·07	4·06	4·06	4·05	4·04
		16	4·39	4·38	4·37	4·36	4·35	4·34	4·33	4·33	4·32	4·31
Proz. Brix von 6·0 bis 12·0		17	4·66	4·65	4·64	4·63	4·62	4·62	4·61	4·60	4·59	4·58
		18	4·93	4·93	4·91	4·91	4·90	4·89	4·88	4·87	4·86	4·85
Zehntel Grade	Proz. Zucker	19	5·21	5·20	5·19	5·18	5·17	5·16	5·15	5·14	5·13	5·12
		20	5·49	5·47	5·46	5·45	5·44	5·43	5·42	5·41	5·40	5.39
0·1°	0·03	21	5·76	5·75	5·74	5·73	5·71	5·70	5·69	5·68	5·67	5·66
0·2	0·06	22	6·03	6·02	6·01	6·00	5·99	5·97	5·96	5·95	5·94	5·93
0·3	0·08	23	6·31	6·30	6·28	6·27	6·26	6·24	6·23	6·22	6·21	6·20
0·4	0·11	24	6·58	6·57	6·56	6·54	6·53	6·52	6·50	6·49	6·48	6·46
0·5	0·14	25	6·86	6·84	6·83	6·82	6·80	6·79	6·78	6·76	6·75	6·73
0·6	0·17	26	7·13	7·12	7·10	7·09	7·07	7·06	7·05	7·03	7·02	7·00
0·7	0·19	27	7·41	7·39	7·38	7·36	7·35	7·33	7·32	7·30	7·29	7·27
0·8	0·22	28	7·68	7·66	7·65	7·63	7·62	7·60	7·59	7·57	7·56	7·54
0·9	0·25	29	7·96	7·94	7·92	7·91	7·89	7·87	7·86	7·84	7·83	7·81
		30	8·23	8·21	8·20	8·18	8·16	8·15	8·13	8·11	8·10	8·08
		31	8·50	8·49	8·47	8·45	8·44	8·42	8·40	8·39	8·37	8·35
		32	8·78	8·76	8·74	8·73	8·71	8·69	8·67	8·66	8·64	8·62
		33	9·05	9·03	9·02	9·00	8·98	8·96	8·94	8·93	8·91	8·89
		34	9·33	9·31	9·29	9·27	9·25	9·23	9·22	9·20	9·18	9·16
		35	9·60	9·58	9·56	9·54	9·53	9·51	9·49	9·47	9·45	9·43
		36	9·88	9·86	9·84	9·82	9·80	9·78	9·76	9·74	9·72	9·70
		37	10·15	10·13	10·11	10·09	10·07	10·05	10·03	10·01	9·99	9·97
		38		10·40	10·38	10·36	10·34	10·32	10·30	10·28	10·26	10·24
		39		10·68	10·66	10·64	10·61	10·59	10·57	10·55	10·53	10·51

(Fortsetzung).

Mit $^1/_{10}$ Bleiessig-Zusatz.

Prozente Brix und entsprechendes spez. Gewicht										Grade am Polarimeter	Proz. Brix von 12·5 bis 20·0	
15·5	16·0	16·5	17·0	17·5	18·0	18·5	19·0	19·5	20 0		Zehntel Grade	Proz. Zucker
1·0635	1·0657	1·0678	1·0700	1·0722	1·0744	1·0766	1·0788	1·0811	1·0833			
0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·26	1°	0·1°	0·08
0·54	0·54	0·54	0·53	0·53	0·53	0·53	0·53	0·53	0·53	2	0·2	0·05
0·81	0·80	0·80	0·80	0 80	0·80	0·80	0·79	0·79	0·79	3	0·3	0·08
1·08	1·07	1·07	1·07	1·07	1·06	1·06	1·06	1·06	1·06	4	0·4	0·11
1·34	1·34	1·34	1·34	1·33	1·33	1·33	1·32	1·32	1·32	5	0 5	0·13
1·61	1·61	1·61	1·60	1·60	1·60	1·59	1·59	1·59	1·58	6	0·6	0·16
1·88	1·88	1·87	1·87	1·86	1·86	1·86	1·85	1·85	1·85	7	0·7	0·19
2·15	2·15	2·14	2·14	2·13	2·13	2·12	2·12	2·12	2·11	8	0·8	0·21
2·42	2·41	2·41	2·40	2·40	2·39	2 39	2·38	2·38	2·37	9	0·9	0·24
2·69	2·68	2·68	2·67	2·67	2·66	2·65	2·65	2·64	2·64	10		
2·95	2·95	2·94	2·94	2·93	2·92	2·92	2·91	2·91	2·90	11		
3·22	3·22	3·21	3·20	3·20	3·19	3·18	3·18	3·17	3·17	12		
3·49	3·49	3·48	3·47	3·46	3·46	3·45	3·44	3·44	3·43	13		
3·76	3·75	3·75	3·74	3·73	3·72	3·72	3·71	3·70	3·69	14		
4·03	4·02	4·02	4·01	4·00	3·99	3·98	3·97	3·97	3·96	15		
4·30	4·29	4·28	4·27	4·26	4·26	4·25	4·24	4·23	4·22	16		
4·57	4·56	4·55	4·54	4·53	4·52	4·51	4·50	4·49	4·48	17	Proz. Brix von 12·5 bis 20·0	
4·84	4·83	4·82	4·81	4·80	4·79	4·78	4·77	4·76	4·75	18	Zehntel Grade	Proz. Zucker
5·11	5·10	5·09	5·08	5·06	5·05	5·04	5·03	5·02	5·01	19		
5·38	5·36	5·35	5·34	5·33	5·32	5·31	5·30	5·29	5·28	20		
5·65	5·63	5·62	5·61	5·60	5·59	5·58	5·56	5·55	5·54	21	0·1°	0·03
5·91	5·90	5·89	5·88	5·87	5·86	5·84	5·83	5·82	5·80	22	0·2	0·05
6·18	6·17	6·16	6·14	6·13	6·12	6·11	6·09	6·08	6·07	23	0·3	0·08
6·45	6·44	6·43	6·41	6·40	6·39	6·37	6·36	6·35	6·33	24	0·4	0·11
6·72	6·71	6·69	6·68	6·67	6·65	6·64	6·63	6·61	6·60	25	0·5	0·13
6·99	6·97	6·96	6·95	6·93	6·92	6·90	6·89	6·88	6·86	26	0·6	0·16
7·26	7·24	7·23	7·21	7·20	7·18	7·17	7·15	7·14	7·13	27	0·7	0·18
7·53	7·51	7·50	7·48	7·47	7·45	7·44	7·42	7·40	7·39	28	0·8	0·21
7·80	7·78	7·77	7·75	7·73	7·72	7·70	7·68	7·67	7·65	29	0 9	0·23
8·06	8·05	8·03	8·02	8·00	7·98	7·97	7·95	7·93	7·92	30		
8·33	8·32	8·30	8·28	8·27	8·25	8·23	8·21	8·20	8 18	31		
8·60	8·58	8·57	8·55	8·53	8·51	8·50	8·48	8·46	8·45	32		
8·87	8·85	8·84	8·82	8·80	8·78	8·76	8·75	8·73	8·71	33		
9·14	9·12	9·10	9·09	9·07	9·05	9·03	9·01	8·99	8·97	34		
9·41	9·39	9·37	9·35	9·34	9·31	9·30	9·28	9·26	9·24	35		
9·68	9·66	9·64	9·62	9·60	9·58	9·56	9·54	9·52	9·50	36		
9·95	9·93	9·91	9·89	9·87	9·85	9·83	9·81	9·79	9·77	37		
10·22	10·20	10·18	10·15	10·13	10·11	10·09	10·07	10·05	10·03	38		
10·49	10·46	10·44	10·42	10·40	10·38	10·36	10·34	10·32	10·29	39		

Tabelle VII

Mit $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig-Zusatz.

Proz. Brix von 11·5 bis 22·5		Grade am	Prozente Brix und entsprechendes spez. Gewicht											
Zehntel Grade	Proz. Zucker	Polari-meter	11·5 1·0464	12·0 1·0485	12·5 1·0506	13·0 1·0528	13·5 1·0549	14·0 1·0570	14·5 1·0592	15·0 1·0613	15·5 1·0635	16·0 1·0657	16·5 1·0678	17·0 1·0700	17·5 1·0722
		40°	10·93	10·91	10·89	10·86	10·84	10·82	10·80	10·78	10·76	10·73	10·71	10·69	10·67
0·1°	0·03	41		11·18	11·16	11·14	11·12	11·09	11·07	11·05	11·03	11·00	10·98	10·96	10·94
0·2	0·05	42		11·46	11·43	11·41	11·39	11·36	11·34	11·32	11·29	11·27	11·25	11·23	11·20
0·3	0 08	43			11·71	11·68	11·66	11·64	11·61	11·59	11·56	11·54	11·52	11·49	11·47
0·4	0·11	44			11·98	11·95	11·93	11·91	11·88	11·86	11·83	11·81	11·79	11·76	11·74
0·5	0·13	45			12·25	12·23	12·20	12·18	12·15	12·13	12·10	12·08	12·05	12·03	12 01
0·6	0·16	46				12·50	12·47	12·45	12·42	12·40	12·37	12·35	12·32	12·30	12·27
0·7	0·19	47					12·74	12·72	12·69	12·67	12·64	12·61	12·59	12·56	12·54
0·8	0 21	48					13·02	12·99	12·97	12·94	12·91	12·88	12·86	12·83	12·81
0·9	0·24	49						13·26	13·23	13·21	13·18	13·15	13·13	13·10	13·07
		50							13·50	13·48	13·45	13·42	13·40	13·37	13·34
		51							13·78	13·75	13·72	13·69	13·66	13·64	13·61
		52								14·02	13·99	13·96	13·93	13·90	13·88
		53								14·29	14·26	14·23	14·20	14·17	14·14
		54									14·53	14·50	14·47	14·44	14·41
Proz. Brix von 17·0 bis 28·0		55									14·80	14·77	14·74	14·71	14·68
		56										15·03	15·00	14·97	14·94
		57										15·30	15·27	15·24	15·21
		58										15·57	15·54	15·51	15·48
Zehntel Grade	Proz. Zucker	59											15·81	15·78	15·75
		60												16·05	16·01
0·1°	0·03	61												16·31	16·28
0·2	0·05	62													16·55
0·3	0·08	63													16·82
0·4	0·11	64													
0·5	0·13	65													
0·6	0·16	66													
0·7	0·18	67													
0·8	0·21	68													
0·9	0·24	69													
		70													
		71													
		72													
		73													
		74													
		75													
		76													
		77													
		78													
		79													
		80													

(Fortsetzung).

Mit $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig-Zusatz.

Prozente Brix und entsprechendes spez. Gewicht													Grade am Polarimeter	Proz. Brix von 23·0 bis 24·0	
18·0	18·5	19·0	19·5	20·0	20·5	21·0	21·5	22·0	22·5	23·0	23·5	24·0		Zehntel Grade	Proz. Zucker
1·0744	1·0766	1·0788	1·0811	1·0833	1·0855	1·0878	1·0900	1·0923	1·0946	1·0969	1·0992	1·1015			
10·64	10·62	10·60	10·58	10·56	10·54	10·52	10·49	10·47	10·45	10·43	10·41	10·38	40°		
10·91	10·89	10·87	10·85	10·82	10·80	10·78	10·76	10·74	10·71	10·69	10·67	10·65	41	0·1°	0·03
11·18	11·16	11·13	11·11	11·09	11·07	11·04	11·02	11·00	10·97	10·95	10·93	10·90	42	0·2	0·05
11·45	11·42	11·40	11·38	11·35	11·33	11·31	11·28	11·26	11·24	11·21	11·19	11·17	43	0·3	0 08
11·71	11·69	11·66	11·64	11·62	11·59	11·57	11·55	11·52	11·50	11·47	11·45	11·42	44	0·4	0·10
11·98	11·96	11·93	11·91	11·88	11·86	11·83	11·81	11·78	11·76	11·73	11·71	11·69	45	0·5	0·13
12·25	12·22	12·20	12·17	12·15	12·12	12 09	12·07	12·05	12·02	12·00	11·97	11·94	46	0·6	0·16
12·51	12·49	12·46	12·44	12·41	12·39	12·36	12·33	12·31	12·28	12·26	12·23	12·21	47	0·7	0·18
12·78	12·75	12·73	12·70	12·67	12·65	12·62	12·60	12·57	12·54	12·52	12·49	12·47	48	0·8	0·21
13·05	13·02	12·99	12·97	12·94	12·91	12·88	12·86	12·83	12·81	12·78	12·75	12·73	49	0·9	0·23
13·31	13·29	13·26	13·23	13·20	13·18	13·15	13·12	13·09	13·07	13·04	13·01	12·99	50		
13·58	13·55	13·52	13·50	13·47	13·44	13·41	13·39	13·36	13·33	13·30	13·27	13·25	51		
13·85	13·82	13·79	13·76	13·73	13·70	13·68	13·65	13·62	13·59	13 56	13·53	13·51	52		
14·11	14·08	14·05	14·03	14·00	13·97	13·94	13·91	13·88	13·85	13·82	13·79	13·77	53		
14·38	14·35	14·32	14·29	14·26	14·23	14·20	14·17	14·14	14·11	14·08	14·06	14·02	54		
14·65	14·62	14·59	14·56	14·53	14·50	14·47	14·44	14·41	14·38	14·35	14·32	14·29	55	Proz. Brix von 23·5 bis 24·0	
14·91	14·88	14·85	14·82	14·79	14·76	14·73	14·70	14·67	14·64	14·61	14·58	14·55	56	Zehntel Grade	Proz. Zucker
15·18	15·15	15·12	15·09	15·06	15·02	14·99	14·96	14·93	14·90	14·87	14·84	14·81	57		
15·45	15·42	15·38	15·35	15·32	15·29	15·26	15·23	15·19	15·16	15·13	15·10	15·07	58		
15·71	15·68	15·65	15·62	15·58	15·55	15·52	15·49	15·46	15·42	15·39	15 36	15·33	59		
15·98	15·95	15 92	15·88	15·85	15·82	15·78	15·75	15·72	15·69	15·65	15·62	15·59	60		
16·25	16·21	16 18	16·15	16·11	16·08	16·05	16·01	15·98	15·95	15·91	15 88	15·85	61	0·1°	0·03
16·52	16·48	16·45	16·41	16·38	16·35	16·31	16·28	16·24	16·21	16·18	16·14	16·11	62	0·2	0·05
16·78	16·75	16·71	16·68	16·64	16·61	16·57	16·54	16·51	16·47	16·44	16·40	16·37	63	0·3	0·08
17·05	17·01	16·98	16·94	16·91	16·87	16·84	16·80	16 77	16·73	16·70	16·66	16·63	64	0·4	0·10
17·32	17·28	17·24	17·21	17·17	17·14	17·10	17·07	17·03	17·00	16·96	16·92	16·89	65	0·5	0·13
	17·55	17·51	17·47	17·44	17·40	17·37	17·33	17·29	17·26	17·22	17·19	17·15	66	0·6	0·16
	17·81	17·78	17·74	17·70	17·67	17·63	17·59	17·56	17·52	17·48	17·45	17·41	67	0·7	0·18
		18 04	18·00	17·97	17·93	17·89	17·86	17·82	17·78	17·74	17·71	17·67	68	0·8	0·21
		18·31	18·27	18·23	18·19	18·16	18·12	18·08	18·04	18·00	17·97	17·93	69	0·9	0·23
			18·53	18·50	18·46	18·42	18·38	18·35	18·31	18·27	18·23	18·19	70		
				18·76	18·72	18·68	18·65	18·61	18·57	18·53	18·49	18·45	71		
				19·03	18·99	18·95	18·91	18·87	18·83	18·79	18·75	18·71	72		
					19·25	19·21	19·17	19·13	19·09	19·05	19·01	18·97	73		
					19·52	19·48	19·44	19·40	19·35	19·31	19·27	19·23	74		
					19·78	19·74	19·70	19·66	19·62	19·57	19·53	19·49	75		
						20·00	19·96	19·92	19·88	19·84	19·80	19·75	76		
						20·27	20·22	20·18	20·14	20·10	20·06	20·01	77		
							20·49	20·45	20·40	20·36	20·32	20·27	78		
							20·75	20·71	20·66	20·62	20·58	20·54	79		
								20·97	20·93	20·88	20·84	20·80	80		

Tab. VIII

von Neumann, für mit $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig geklärte Lösungen:

Polarisationsgrade	Proz. Zucker	Polarisationsgrade	Proz. Zucker	Polarisationsgrade	Proz. Zucker	Polarisationsgrade	Proz. Zucker
1	0·29	26	7·22	51	13·75	76	19·90
2	0·57	27	7·48	52	14·01	77	20·14
3	0·86	28	7·75	53	14·26	78	20·37
4	1·14	29	8 02	54	14·51	79	20·61
5	1·42	30	8·29	55	14·76	80	20·84
6	1·71	31	8·56	56	15.01	81	21·07
7	1·99	32	8·82	57	15·26	82	21·30
8	2·27	33	9 09	58	15·51	83	21·53
9	2·55	34	9·35	59	15·76	84	21·77
10	2·83	35	9·61	60	16·01	85	22·01
11	3·11	36	9·87	61	16·26	86	22·25
12	3·39	37	10·14	62	16·51	87	22·49
13	3·67	38	10·40	63	16.76	88	22·73
14	3·94	39	10·66	64	17·01	89	22·97
15	4·22	40	10·92	65	17·26	90	23·21
16	4·49	41	11·18	66	17·51	91	23·44
17	4·76	42	11·44	67	17·76	92	23·67
18	5·04	43	11·70	68	18·00	93	23·90
19	5·31	44	11·96	69	18·24	94	24·13
20	5·59	45	12·22	70	18·48	95	24·36
21	5·86	46	12·48	71	18·72	96	24·59
22	6·13	47	12·74	72	18·96	97	24·82
23	6·41	48	12·99	73	19·19	98	25·05
24	6·68	49	13·24	74	19·43	99	25·28
25	6·95	50	13·49	75	19·68	100	25·51

Bruchgrade	Abgelesene ganze Grade		
	1—30°	31—65°	66—100°
0·1	0·03	0·03	0·02
2	05	05	05
3	08	08	07
4	11	10	09
5	14	13	12
6	16	15	14
7	19	18	17
8	22	20	19
0·9	0·25	0·23	0·21

C. Die Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes; Reinheitsquotient.

Die Brixsche Spindel gibt, wie schon erwähnt, nur die „scheinbare" Trockensubstanz an. Zur Ermittelung der „wirklichen" Trockensubstanz ist es erforderlich, den Gehalt des Saftes an Wasser direkt zu bestimmen. Man verfährt nach S. 400, indem man in das mit Quarzsand und einem Glasstäbchen gewogene Nickelschälchen 10—20 ccm Saft bringt, nach abermaliger Wägung gut durchmischt und bei 105 bis 110° C. bis zur Gewichtskonstanz trocknet.

Die Differenz zwischen Trockensubstanz und Zucker, oder zwischen 100 und der Summe von Zucker + Wasser ergibt die Menge des Gesamtnichtzuckers.

Unter „Reinheitsquotienten" versteht man den prozentischen Zuckergehalt der Trockensubstanz, und die Kenntnis dieser, von der jeweiligen Verdünnung unabhängigen Zahl ist für die Beurteilung des Fabrikationswertes zuckerhaltiger Lösungen sehr wichtig. Dividiert man die bei der Analyse einer solchen Lösung gefundenen Zuckerprozente (nach Multiplikation mit 100) durch den scheinbaren Trockensubstanzgehalt, so erhält man den scheinbaren Reinheitsquotienten; den wirklichen Reinheitsquotienten berechnet man durch Division mittels des durch die Wasserbestimmung festgestellten wirklichen Trockensubstanzgehaltes.

Was speziell den Reinheitsquotienten der Rübensäfte anbelangt, so liefert die gebräuchliche Bestimmung der Reinheit des abgepreßten Saftes schon deshalb völlig unzuverlässige Zahlen, weil hierbei das nämliche Material, je nach der Intensität und Zeitdauer des Pressens und je nach der Art der Herstellung (namentlich Zerkleinerung) des Preßgutes, außerordentlich verschiedene Resultate ergibt; nur weil es an einer besseren Methode fehlte, behielt man die erwähnte gewohnheitsgemäß bei und übt sie da, wo auf die Ermittlung dieses Quotienten Wert gelegt wird, meist auch noch gegenwärtig aus. Indessen ist für solche Fälle fraglos ein von Krause[1]) ausgearbeitetes Verfahren bei weitem vorzuziehen. Den schon wiederholt erwähnten „Beschlüssen" gemäß[2]) hat man es in nachstehender Weise auszuführen:

Man bringt 104,2 g, d. i. das vierfache Normalgewicht, gleichmäßigen Rübenbreies (der beliebig fein, aber auch so grob sein darf, wie ihn ein Handreibeisen von 5 mm Lochweite liefert) in einen Digestionskolben mit Marke bei 402,8 ccm (nach Mohr), spült die Brei-

[1]) Öst.-Ung. Zeitschrift 1899, Bd. 28, S. 486.

[2]) Ebenda 1901, Bd. 30, S. 671.

reste mit 90° heißem Wasser in den Kolben nach, füllt ihn zu $^3/_4$ seines Inhaltes mit heißem Wasser an, bringt ihn sogleich in ein 90° heißes Wasserbad und läßt 20 Minuten stehen, wobei man zeitweilig dreht und umschwenkt, um die Luftblasen emporzutreiben. Man schlägt diese mit ganz wenig Äther nieder (wobei man den Kolben einen Augenblick aus dem Wasserbade hebt), läßt den mit 90° heißem Wasser bis etwa 1 ccm über die Marke aufgefüllten Kolben noch 10 Minuten ruhig im 90° warmen Wasserbade stehen und setzt schließlich, wenn nötig, noch einige Tropfen Äther zu. Nun wird der Kolben nebst eingesetztem Thermometer (um spätere Korrekturen zu vermeiden) am besten sofort auf 17,5° abgekühlt, worauf man bis zur Marke auffüllt, gut durchschüttelt und durch einen engmaschigen Drahttrichter filtriert (dessen Spitze mit Baumwolle oder Glaswolle ausgelegt werden kann); das Filtrat gießt man nochmals vorsichtig auf den im Drahttrichter befindlichen Rübenbrei zurück, um die Schaumblasen zu entfernen, beseitigt deren Reste mit Filtrierpapier, bringt das klare Filtrat in einen 200 bis 300 ccm fassenden Zylinder und spindelt es mit Krauses Spindel[1]): diese ist eine Spindel mit Thermometer und Temperaturkorrektion und enthält in ihrem flachen Stengel zwei Skalen; die eine gibt, wie üblich, die Brixgrade der verdünnten Lösung an, die andere (empirisch graduierte) aber reduzierte Brixgrade, die der löslichen (scheinbaren) Trockensubstanz des ursprünglichen Rübenbreies (auf das Normalgewicht bezogen) entsprechen. Man liest also direkt die Brixgrade des ursprünglichen Rübensaftes ab, und wenn man dann 100 ccm des Saftes wie gewöhnlich polarisiert, kann man die (scheinbare) Reinheit der Rübe in gleichmäßig zutreffender Weise berechnen; in dieser Hinsicht ist also die Krausesche Methode der alten Preßsaftmethode weitaus überlegen, und ihre Vorzüge treten daher, wie Herrmann mit Recht hervorhebt[2]), namentlich dort zu Tage, wo es sich um Feststellung einer sicheren Basis, z. B. für vergleichende Untersuchungen verschiedener Saftgewinnungsverfahren, handelt. Ob dagegen die Krauseschen Reinheiten zu den unmittelbar bestimmten Reinheitsquotienten der Diffusionssäfte in konstanten, für die Praxis maßgebenden Beziehungen stehen, erscheint zweifelhaft, wenngleich nach Herrmann[3]) auch hier in manchen Fällen wertvolle Anhaltspunkte zu ermitteln sind; von vielen Seiten wird übrigens dem Quotienten des Rübensaftes jede Bedeutung für die Praxis gänzlich abgesprochen, und daher jede Bemühung, ihn zu bestimmen, als eine völlig frucht- und zwecklose angesehen. —

[1]) Zu beziehen von H. Kappeller, Wien V, Franzensgasse 13.

[2]) Bull. Ass. Chim. 1904, Bd. 21, S. 988.

[3]) Vereinszsch. 1903, S. 485; s. auch Sigmond, Öst.-Ung. Zeitschrift 1905, Bd. 34, S. 45.

Selbstverständlich versagt auch die Krausesche Methode, sobald Rüben vorliegen, zu deren Analyse die heiße wäßrige Digestion unzureichend erscheint (s. oben).

Der Gebrauch von Koeffiziententabellen zur Umrechnung von scheinbaren auf wahre Reinheiten mit Hilfe von Durchschnittswerten ist vorerst noch nicht zu empfehlen, umsomehr, als die betreffenden Werte je nach den örtlichen Umständen veränderlich zu sein scheinen, also z. B. für die Produkte jeder Fabrik erst erfahrungsmäßig neu zu berechnen und zeitweise auf ihre bleibende Richtigkeit zu kontrollieren sind.

Da die täglich und oft in sehr großer Anzahl vorzunehmenden Berechnungen des Reinheitsquotienten viel Zeit erfordern, hat man verschiedene Tabellen aufgestellt, die für gegebene Trockensubstanzen und Zuckergehalte die Reinheiten unmittelbar abzulesen gestatten. Als sehr nützlich und für alle Fälle, in denen Multiplikationen und Divisionen in Frage kommen, gleich gut anwendbar hat sich aber in der Praxis die „Rechentafel System Proell" bewiesen[1]); diese ebenso zweckmäßige wie handliche Tafel (in Taschenbuchformat) sollte in keinem Laboratorium fehlen, da sie bei großer Zeitersparnis völlige Sicherheit gewährt.

Durch Multiplikation des gefundenen Zuckergehaltes mit dem scheinbaren, bezw. wirklichen Reinheitsquotienten und Division des Produktes durch 100 erhält man die sog. „Stammersche Wertzahl"[2]), auf die manche Praktiker behufs Beurteilung der Fabrikprodukte auch jetzt noch zurückgreifen.

D. Die Bestimmung des Aschengehaltes.

Die direkte Bestimmung des Aschengehaltes zuckerhaltiger Flüssigkeiten ist sehr zeitraubend und umständlich; man muß erst eindampfen, dann verkohlen, die voluminöse Kohle wiederholt mit Wasser auswaschen, sie verbrennen und die restliche unlösliche Asche zusammen mit dem Glührückstande der im Filtrate befindlichen löslichen bestimmen. Man erhält so die Gesamtasche, die zumeist im wesentlichen aus Karbonaten besteht.

Die viel raschere und daher allgemein angewandte indirekte Methode der Aschenbestimmung ist die Scheiblersche Sulfatmethode. Von Rübensaft, Dünnsaft u. dergl. wägt man hierbei in einem flachen Platinschälchen eine etwa 2—3 g Trockensubstanz enthaltende Menge ab, bringt zur Trockne, durchfeuchtet vollständig mit reiner konzentrierter

[1]) Berlin 1903, Verlag von Julius Springer.

[2]) Stammer, Lehrbuch d. Zuckerfabrikation, 2. Auflage, S. 143.

Schwefelsäure, erhitzt unter Umrühren mit einem Platindraht schnell über einem Brenner bis zum Eintritte der Verkohlung und verascht hierauf in der Platinmuffel oder im tönernen Muffelofen bei schwacher Rotglut (etwa 700° C.), so daß jedenfalls kein Schmelzen der Asche eintritt[1]). Von dem erhaltenen Aschengewichte werden 10 Proz. abgezogen, um so (nach Scheiblers ursprünglichen Ermittelungen an Rohzuckern) dem größeren Molekulargewichte der schwefelsauren Salze gegenüber dem der anfänglich vorhandenen kohlensauren Rechnung zu tragen; obwohl diese Zahl (10 Proz.) selbst bei Rohzuckern keinen Anspruch auf allgemeine Richtigkeit erheben kann, ist sie trotzdem für sämtliche zuckerhaltige Produkte und Rohstoffe in ausnahmslosen Gebrauch gekommen und bisher auch in diesem verblieben.

Daß man die durch Verbrennung organischer Säuren entstandene Kohlensäure in der „kohlensauren Asche" als „Asche" mitrechnet, statt sie abzuziehen und den organischen Stoffen zuzuaddieren, ist gleichfalls ein sinnloser, jedoch allgemein üblicher Mißbrauch.

Eine rationellere, von Alberti und Hempel[2]) vorgeschlagene Veraschungsmethode unter Zusatz von Quarzsand, die alle Beachtung sowohl für wissenschaftliche Zwecke, als auch für technische Untersuchungen verdient, da sie die wirklich vorhandenen anorganischen Bestandteile zu ermitteln gestattet, hat sich noch nicht in die Praxis einführen können, da der Handel das gewohnte ältere Verfahren verlangt.

Bringt man den Aschengehalt vom Gesamtnichtzucker in Abzug, so ergibt die Differenz den organischen Nichtzucker; einen Unterschied zwischen dem gesamten Aschen- und dem eigentlichen Salzgehalt macht die Praxis und der Handel nicht.

E. Die Bestimmung des Invertzuckergehaltes.

Man bedient sich hierbei der Claassenschen Titriermethode[3]), die auch hier auf den schon weiter oben erörterten Prinzipien beruht.

Es werden 100 ccm des Saftes mit 10 ccm Bleiessig versetzt, durchgeschüttelt und filtriert, und sodann 55 ccm des Filtrates in einem 250 ccm-Kolben mit einer Lösung von kohlensaurem Natron vorsichtig entbleit. Hierauf wird zur Marke aufgefüllt, gemischt und filtriert; 50 ccm dieses Filtrates (= 10 ccm des ursprünglichen Saftes) kocht man mit 10 ccm der Fehlingschen Lösung in bekannter Weise und titriert mit der 0,2-proz. Invertzuckerlösung zu Ende. Die Titerstellung der Fehlingschen Lösung geschieht hier in der Weise, daß 10 ccm mit

[1]) Schrefeld, Vereinszsch. 1897, S. 560; Herzog, ebenda 1899, S. 534.
[2]) Vereinszsch. 1891, S. 743.
[3]) Deutsche Zuckerindustrie 1893, S. 338.

50 ccm einer 1 g reinen Zucker enthaltenden Lösung (entsprechend dem ungefähren Zuckergehalte von 10 ccm Rohsaft) versetzt, gekocht und dann mit der 0,2-proz. Invertzuckerlösung titriert werden. Die Differenz der bei dieser Titerstellung und der bei der Untersuchung verbrauchten ccm Invertzuckerlösung, mit 0,002 multipliziert, ergibt den Invertzuckergehalt der 10 ccm Saft, und das Zehnfache dieses Betrages den Prozengehalt.

Die titrimetrische Bestimmung des Invertzuckers in Rübensäften und Dünnsäften kann annähernd[1]) auch in der Weise erfolgen, daß man in eine Reihe von Reagensgläsern je 5 ccm Fehlingscher Lösung bringt, dazu der Reihe nach 1, 2, 3 etc. ccm des zu prüfenden Saftes fügt, aufkocht und einige Zeit im Sieden erhält, dann sogleich filtriert, das Filtrat mit Essigsäure stark ansäuert und etwas Ferrocyankaliumlösung zusetzt. Jene Proben, in denen noch nicht alles Kupfer durch den Invertzucker reduziert war, ergeben dann einen braunen Niederschlag oder eine braune Färbung. Als wirklich verbrauchte Zahl ccm betrachtet man das mittlere Ergebnis zweier nächstliegender Versuche, bei deren einem eben noch Kupfer mittels Ferrocyankalium nachweisbar war, während bei dem anderen gerade keine Braunfärbung mehr eintrat. Zur Berechnung nimmt man an, daß 5 ccm Fehling-Soxhletscher Lösung 0,02 (genauer 0,023) g Invertzucker entsprechen. Beim Verbrauche von a ccm Saft hat man

$$a : 0{,}02 = 100 : x;$$

$$\text{folglich x (Prozentgehalt an Invertzucker)} = \frac{100 \times 0{,}02}{a}.$$

F. Die Bestimmung der Alkalität.

Man bedient sich zur Alkalitätsbestimmung einer $^1/_{28}$ N.-Säure, von der 1 ccm = 0,01 g Ca O entspricht. Bei Anwendung von 10 ccm Saft gibt dann die Zahl der verbrauchten ccm Säure sofort die gesuchte Alkalität, der herrschenden Gewohnheit gemäß ausgedrückt in zehntel Volumprozenten Ätzkalk. Als Indikator benutzt man vielfach noch empfindliche Lackmustinktur, deren Haltbarkeit sich durch Zusatz einiger Körnchen Thymol bedeutend erhöhen läßt, am besten aber jedenfalls reines Phenolphtalein[2]); bei vergleichenden Untersuchungen darf man mit dem Indikator nicht wechseln, da die verschiedenen Indikatoren bekanntlich keineswegs übereinstimmende Resultate ergeben, und überdies die Färbung der Säfte die Beobachtung oft noch sehr erschwert.

In Gegenwart von Karbonaten bedient man sich auch des Methyloranges als Indikator, doch ist dieser Stoff, wie auch viele andere Indi-

[1]) Korrespondenzblatt 1892, No. 4.

[2]) Vergl. Herzfeld, Vereinszsch. 1893, S. 631.

katoren, in der Zuckerindustrie noch wenig erprobt. Zur Bestimmung der freien Alkalien in den Rüben- und Zuckerfabriksäften empfiehlt Cortrait[1]) auch Jodstärke als Indikator, die scharf und genau von Schwarzblau zur Farblosigkeit umschlägt und durch Ammoniak und Karbonate nicht beeinflußt wird.

Pellet[2]) rät auf Grund eingehender Versuche, als Indikator ausschließlich mit „empfindlicher" Lackmustinktur imprägniertes, geleimtes Papier anzuwenden. Die Bereitung der Lackmustinktur sowie die Herstellung des Lackmuspapiers sind a. a. O. ausführlich angegeben; das „empfindliche" Lackmuspapier muß mit einem Tropfen Normalnatronlauge, der mit hundert Tropfen Wasser verdünnt ist, noch deutlich reagieren und ist, Pellets ausgebreiteten Erfahrungen zufolge, unter allen Umständen, selbst wenn z. B. Säfte zu prüfen sind, die freie schweflige Säure enthalten, sämtlichen sonst vorgeschlagenen Mitteln weitaus überlegen.

Den Kalkgehalt der Dünnsäfte soll man nach einer schon längst bekannten, neuerdings wieder von Pellet vorgeschlagenen und von Wolf[3]) modifizierten Methode durch Titration mit einer alkoholischen Seifenlösung bestimmen, von der 1 ccm äquivalent 0,0005 g Ca O ist; zur Anwendung kommen 20 ccm Saft, die mit destilliertem Wasser auf ca. 150 ccm verdünnt und unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak mit der Seifenlösung bis zur Bildung eines 1 cm hohen, in 10 Minuten nicht verschwindenden Schaumes titriert werden. Das Verfahren ist unzuverlässig und gibt bestenfalls vergleichbare Resultate.

Richtige Ergebnisse erhält man am raschesten durch Fällung des Kalkes mittels oxalsauren Ammoniaks und Titration mit Kaliumpermanganat, welches bekannte Verfahren für technische Zwecke stets ausreichend und dabei schnell genug ausführbar ist; seine nähere Beschreibung an dieser Stelle dürfte unnötig sein. — Bemerkt sei aber, daß beim längeren Stehen der kalkhaltigen, mit Essigsäure und oxalsaurem Ammonium versetzen Lösung in der Wärme organische Verbindungen mit ausfallen können; dieser Punkt ist zu beachten, da solche Verbindungen nachher durch das Permanganat mit oxydiert werden.

G. Die Bestimmung der Farbe.

Hierzu bedient man sich des Stammerschen oder des verbesserten Grögerschen[4]) Farbenmaßes. Da indessen derartige Bestimmungen nur

---

[1]) Vereinszsch. 1897, S. 31.

[2]) Sucrerie Belge 1898, Bd. 26, S. 91; Bull. Ass. Chim. 1901, Bd. 18, S. 693.

[3]) Vereinszsch. 1892, S. 691.

[4]) Öst.-Ung. Zeitschrift 1903, S. 62.

sehr selten gefordert werden, so genüge bezüglich der Einrichtung und Benutzung dieser Farbenmaße die Hindeutung auf die jedem Apparate beiliegende Gebrauchsanweisung.

2. Absüßwässer etc.

Die Untersuchung der Absüßwässer beschränkt sich im allgemeinen auf die Feststellung des Zuckergehaltes. Läßt dessen zu geringe Menge keine direkte Bestimmung mehr zu, so werden gewöhnlich 500 ccm des zu untersuchenden Wassers, unter Zusatz einiger Tropfen Natriumkarbonatlösung oder Kalkmilch, auf dem Wasserbade zu etwa 50 ccm eingedampft, in ein 100 ccm-Kölbchen gespült, mit etwas Bleiessig geklärt und nach Auffüllen zur Marke, Durchschütteln und Filtrieren polarisiert. Das Ergebnis der Polarisation wird mit 0,26 multipliziert und gibt dann, durch 5 dividiert, Volumprozente Zucker an.

Wird die genaue Ermittelung des Wasser- und Salzgehaltes gefordert, so dampft man für jede Bestimmung 100 ccm Flüssigkeit auf dem Wasserbade zu einem geringen Volumen ein und verfährt dann weiter, wie oben angegeben.

Zur Überwachung der Absüßarbeit in der Fabrik, z. B. bei Filterpressen oder Filtern, dienen Absüßspindeln von besonderer Einrichtung, die, weil das Absüßen stets bei etwa 60—80° vorgenommen wird, auch selbst bei einer bestimmten höheren Temperatur justiert sind, also die Abkühlung der Flüssigkeit auf die Normaltemperatur entbehrlich machen. Die Teilung reicht von 0—5° Brix, und die Grade sind genügend groß, um die sichere Ablesung von Zehntelgraden zu ermöglichen. Beliebt ist auch die Anwendung solcher Absüßspindeln, die, bei der Normaltemperatur von 17,5° justiert, eine Skala von — 5° Brix bis + 5° Brix aufweisen; eine derartige Spindel taucht in reinem Wasser von 17,5° bis zum Nullpunkte ein, in reinem Wasser von 70° C. bis — 5°, in 5-proz. Zuckerlösung von 17,5° bis + 5° und in einer ebensolchen Lösung von 70° C. bis zum Nullpunkte.

Die Langensche Absüßspindel läßt die Beendigung des Absüßens bei jeder Temperatur der Flüssigkeit ersehen. Sie enthält ein von 30—70° reichendes Thermometer, und ihre Skala ist derartig eingeteilt, daß an jenen Punkten, bis zu denen die Spindel in reinem Wasser von 30—70° C. von Grad zu Grad C. einsinkt, dieselben Zahlen wie auf der Temperaturskala verzeichnet sind. Bei Anwendung von reinem Wasser lauten demnach die beiden Ablesungen stets gleich, bei Absüßwässern wird hingegen der Unterschied um so größer sein, je höher ihr Gehalt an gelösten Stoffen ist; bei Beginn des Absüßens pflegt man demnach eine erhebliche Differenz zu beobachten, die sich aber mit

zunehmender Absüßzeit allmählich verringert, bis endlich, nach völligem Absüßen, beide Ablesungen wieder gleich ausfallen und damit die gänzliche Abwesenheit gelöster Stoffe zu erkennen geben.

Die Fallwässer, Kondensations- und Brüdenwässer werden in der Regel nur qualitativ auf Anwesenheit von Zucker mittels der α-Naphtholreaktion geprüft (event. nach Filtration und Entfettung mit Petroleumäther).

3. Ausgelaugte Schnitzel.

Für die tägliche Betriebskontrolle begnügen sich noch jetzt viele Fabriken mit einer von Stammer[1]) angegebenen Methode: Eine beliebige Menge des geschliffenen Breies wird mit wenig Bleiessig versetzt, worauf man gut mischt, filtriert und das Filtrat im 400 mm-Rohre polarisiert. Durch Multiplikation der Polarisationsgrade mit 0,13 erhält man die Zuckerprozente des Schnitzelsaftes; das geringe Volumen des hinzugesetzten Bleiessigs kann vernachlässigt werden. Will man die Herstellung geschliffenen Breies umgehen, so kann man auch die Polarisation des aus den zerkleinerten Schnitzeln ausgepreßten Saftes ausführen, da bei den in Betracht kommenden geringen Zuckermengen kleine Differenzen im Mark- bezw. Saftgehalte keinen merklichen Fehler bedingen. Man setzt dem Safte tropfenweise so viel Bleiessig zu, bis der Niederschlag flockig wird, und filtriert. Die ermittelte Polarisationszahl, durch 4 dividiert, gibt den Zuckergehalt an.

Selbstverständlich kann ein solches, wegen seiner „Einfachheit" allerdings sehr beliebtes Verfahren nur den primitivsten Anforderungen genügen, umsomehr, als schon die zutreffende Probenahme große Schwierigkeiten bietet. Wo genaue, namentlich zu Zwecken der Verlustberechnungen brauchbare Zahlen verlangt werden, empfiehlt es sich daher nach Claassen[2]), die abgepreßten Schnitte (deren Gewicht auch laufend festgestellt wird) durch heiße wäßrige Digestion des groben Breies zu untersuchen und gleichzeitig den Zuckergehalt des Schnitzelpreßwassers auf bekanntem Wege zu ermitteln; Durchschnittsproben dieses Preßwassers verschafft man sich am besten mittels einer der bekannten Tropfvorrichtungen. Auch nach Skärbloms vergleichenden Untersuchungen[3]) ist die heiße wäßrige Digestion der kleingehackten Schnitte allen anderen Methoden vorzuziehen; Pellet[4]) fand die kalte wäßrige Digestion ebenfalls sehr brauchbar, vorausgesetzt, daß man die Zer-

[1]) Vereinszsch. 1884, S. 70.

[2]) Claassen, Die Zuckerfabrikation, 1904, S. 315.

[3]) Centralblatt f. d. Z. 1903, Bd. 11, S. 1226.

[4]) Sucrerie indigène 1902, Bd. 60, S. 6; Journ. fabr. de sucre 1904, Bd. 45, No. 44.

kleinerung der Schnitte mittels der Presse „Sans pareil“ vornimmt. Doch ist es hierbei durchaus erforderlich, genügend große Durchschnittsmuster herzustellen (etwa 150 g), ferner empfiehlt es sich, der stets nur geringen Polarisationen wegen, Beobachtungsröhren von 600 mm Länge anzuwenden.

4. Preßschlamm, Scheideschlamm.

Eine richtige Probenahme ist sehr schwierig und gelingt nach Claassen (a. a. O. S. 316) noch am ehesten in jenen Fabriken, die den Schlamm mit wenig Wasser zu einem Brei aufzumaischen pflegen; soll die Analyse der Verlustberechnung zu Grunde gelegt werden, so wird das Gewicht des Schlammes am sichersten aus jenem des angewandten Kalkes berechnet (durch Multiplikation mit 3,5 bezw. 4 für trockenen bezw. nassen Schlamm).

Der Zucker kann teils in freiem Zustande, teils an Kalk gebunden vorhanden sein. Die gut gemischte Durchschnittsprobe wird nach Scheiblers[2]) Verfahren untersucht, indem man in einem Teile (5—10 g) die Feuchtigkeit bestimmt, in einem anderen Teile den Zuckerkalk durch trockene Kohlensäure zerlegt. Hierzu werden 50 g des Schlammes in einem Kolben von ca. 1 l Inhalt mit einer bestimmten Menge Wasser (ca. 250 ccm) gut durchgeschüttelt, worauf man bis zur Zerlegung des Zuckerkalkes unter fortwährendem Umschütteln trockene Kohlensäure einleitet. Man filtriert alsdann durch ein trockenes Faltenfilter und bestimmt den Zuckergehalt in 100 ccm des Filtrates nach der Maßmethode.

Bei der Berechnung muß man zu der Menge des Verdünnungswassers noch die durch die Wasserbestimmung ermittelte Menge hinzuaddieren. Enthält der Schlamm z. B. 40 Proz. Wasser und sind zum Anmaischen der 50 g 250 g Wasser verwendet worden, so hat man im ganzen 270 g Wasser; die Polarisation ergab 3,0°; man berechnet dann, wie folgt:

$$3{,}0 + 0{,}3 = 3{,}3^{0} \text{ Polarisation;}$$

100 ccm enthalten $3{,}3 \times 0{,}26 = 0{,}86$ g Zucker, also 270 ccm:

$$\frac{270 \times 0{,}86}{100} = 2{,}32 \text{ g Zucker;}$$

demnach enthält der Schlamm 4,64 Proz. Zucker.

Einfacher verfährt man nach der von Stammer beschriebenen und von Sidersky[3]) modifizierten Methode, indem man 26 g Schlamm mit Wasser zu einem feinen Brei anreibt, einige Tropfen Phenolphtalein-

[1]) Vereinszsch. 1884, S. 70.
[2]) Vereinszsch. 1869, S. 828.
[3]) Bull. Ass. Chim. 1884, Bd. 2, S. 314.

lösung zugibt, hierauf tropfenweise und unter fortgesetztem Reiben ein Gemisch von konzentrierter Essigsäure und Äther hinzufügt, bis Entfärbung erreicht ist, das Gemenge nunmehr in ein 100 ccm-Kölbchen bringt, mit etwas Bleiessig klärt, zur Marke auffüllt und das Filtrat polarisiert. Etwa vorhandener Zuckerkalk wird durch die Essigsäure zersetzt, während der Äther die sonst oft lästige Schaumentwickelung hindert oder doch beschränkt[1]).

III. Dicksäfte, Sirupe.

A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Die Ermittelung des spezifischen Gewichtes geschieht bei Dicksäften und Sirupen mit Hilfe des Pyknometers oder Saccharometers; über die Beziehungen zwischen spezifischem Gewichte, Graden Brix und Baumé vergl. Tabelle V.

B. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Die Untersuchng von Produkten, die nur Rohrzucker, oder neben Rohrzucker auch noch Invertzucker enthalten, auf chemischem Wege nach den Kupfermethoden wurde bereits im ersten Abschnitte ausführlich erörtert; auf die dort besprochenen Arbeitsmethoden und Tabellen sei verwiesen.

Wenn es sich nur um die Ermittelung der Polarisation handelt, verfährt man genau nach II. B. 1; stark alkalische Säfte werden vor der Zugabe des Bleiessigs (1—2 ccm) mit einigen Tropfen Essigsäure neutralisiert.

Die gefundenen Drehungsgrade entsprechen aber (wie schon oben erwähnt wurde) bei der Analyse solcher Zwischenprodukte nicht immer dem wahren Rohrzuckergehalte, vielmehr hat man vielfach auf die Anwesenheit anderer optisch aktiver Körper Rücksicht zu nehmen, und zwar handelt es sich in der Praxis der Rübenzuckerfabrikation meistens entweder um die Gegenwart von Invertzucker, die den wahren Rohrzuckergehalt zu niedrig, oder um jene von Raffinose, die ihn zu hoch erscheinen läßt. Zur Kontrolle der durch direkte Polarisation erhaltenen Werte benutzt man in solchen Fällen die von Clerget[2]) angegebene, von Herzfeld[3]) modifizierte optische Inversionsmethode. Die mittels dieser gefundenen Werte für den

[1]) Zur Untersuchung größerer Schlammmengen eignet sich die Zersetzung mit Ammoniumnitrat (s. Frühling, Anleitung 1903, S. 237).

[2]) Ann. de Chim. et Phys. (3) 26, S. 201.

[3]) Vereinszsch. 1890, S. 165.

ursprünglichen Rohrzuckergehalt Z sind völlig genau, falls der Invertzucker noch unverändert (nicht etwa durch Überhitzung u. s. f. teilweise zersetzt) ist, bezw. falls wirklich Raffinose vorliegt und nicht etwa ein Gemisch anderer sich optisch ähnlich verhaltender Stoffe; (s. weiter unten). Bei peinlicher Einhaltung der folgenden Arbeitsvorschrift[1]) erhält man stets gleichmäßige und sichere Resultate, während schon die geringste Abweichung erhebliche Fehler bewirken kann.

Das halbe Normalgewicht (13 g der zuckerhaltigen Substanz) wird in 75 ccm Wasser gelöst und in einem 100 ccm-Kolben mit 5 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,188 (also von 38 Proz., 2,26 g HCl enthaltend) versetzt; hierauf wird ein genaues (geeichtes oder Normal-) Thermometer eingesenkt, der Kolben in die Mitte eines Wasserbades gesetzt, das in allen seinen Teilen konstant die Temperatur von 70° zeigt, durch entsprechend tiefes Eintauchen und stets gleichmäßiges Umschütteln binnen 2—3 Minuten auf 67° angewärmt und genau 5 Minuten bei 67—70° erhalten. Dann wird sofort auf 20° abgekühlt, das Thermometer abgespült, und der Kolben bis zur Marke (100 ccm) aufgefüllt. Sind die Lösungen dunkel, so setzt man zur Entfärbung nunmehr 1—2 g mit Salzsäure völlig extrahierter und geglühter Knochenkohle (am besten sogen. Entfärbungskohle[2]) von Flemming in Kalk a./Rh.) zu, schüttelt kräftig um und filtriert; bei anfänglich ungenügender Entfärbung gießt man die ersten Anteile mehrere Male auf das Filter zurück. Das Filtrat bringt man in ein 200 mm-Rohr mit Kühlmantel, senkt in dessen Tubus ein in $^1/_{10}^0$ geteiltes, auf seine Genauigkeit geprüftes Normalthermometer ein und leitet durch den Mantel Wasser von 20°, oder einer nicht weit von 20° abliegenden Temperatur. Sobald das Thermometer konstante Temperatur anzeigt, wird es entfernt, worauf man sofort polarisiert. Zur Berechnung dienen nachstehende Formeln[3]):

Rohrzucker nach der verbesserten Clergetschen Formel:

$$Z\ (\text{Rohrzucker}) = \frac{100\,S}{132{,}66},$$

falls die Inversionspolarisation bei genau 20° C. ausgeführt ist, oder

$$Z = \frac{100\,S}{142{,}66 - \frac{t}{2}},$$

---

[1]) Vereinszsch. 1890, S. 452.

[2]) Auf ihre Absorptionsfähigkeit für Rohrzucker ist sie durch einen Versuch mit reiner invertierter Zuckerlösung zu prüfen.

[3]) Bezüglich der Ableitung der Formeln sei auf Herzfeld, Vereinszsch. 1890, S. 165 verwiesen.

falls die Inversionspolarisation bei von 20° C. abweichender Temperatur[1]) ermittelt wurde. Es bedeutet hierbei S die durch die Inversion hervorgerufene Abnahme der Drehung in Saccharimetergraden, wobei direkte und Inversions-Polarisation auf das ganze Normalgewicht umzurechnen sind, und t die Beobachtungstemperatur während der Inversionspolarisation.

Rohrzucker nach der Raffinoseformel[2]) (nur in Gegenwart wirklicher Raffinose anwendbar, siehe weiter unten):

$$Z\ (\text{Rohrzucker}) = \frac{0{,}5124\,P - I_{20}}{0{,}839}.$$

Es bedeutet hier P die direkte Polarisation und I_{20} die auf das ganze Normalgewicht umgerechnete Inversionspolarisation bei 20°; wurde die Inversionspolarisation bei einer von 20° abweichenden Temperatur vorgenommen, so korrigiert man zunächst den beobachteten Wert nach der Hammerschmidtschen Formel[3])

$$I_{20} = I_t + 0{,}0038\,.\,S\,.\,(20 - t)$$

und setzt diesen in die erstangeführte Formel ein.

Tabelle IX enthält alle für die eben besprochene optische Inversionsmethode erforderlichen Zahlenangaben.

Tab. IX.

Tabellen zur Berechnung der Inversionspolarisation.

A. Temperaturkorrektion nach Hammerschmidt.

$I_{20} = I_t + 0{\cdot}0038\,S\,.\,(20 - t)$.

S =	134	132	130	128	126	124	122	120	118	116	114	112	110	105	100	95	90
20 − t = 1	0·51	0·50	0·49	0·49	0·48	0·47	0·46	0·46	0·45	0·44	0·43	0·43	0·42	0·40	0·38	0·36	0·34
2	1·02	1·00	0·99	0·97	0·96	0·94	0·93	0·91	0·90	0·88	0·87	0·85	0·84	0·80	0·76	0·72	0·68
3	1·53	1·50	1·48	1·46	1·44	1·41	1·39	1 37	1·35	1·32	1·30	1·28	1·25	1·20	1·14	1·08	1·03
4	2·04	2·01	1·98	1·95	1·92	1·88	1·85	1·82	1·79	1·76	1·73	1·70	1·67	1·60	1·52	1·44	1·37
5	2·55	2·51	2·47	2·43	2·39	2·36	2·32	2·28	2·24	2·20	2·17	2·13	2·09	2·00	1·90	1·81	1·71
6	3·06	3·01	2·96	2·92	2·87	2·83	2·78	2·74	2·69	2·64	2·60	2·55	2·51	2·39	2·28	2·17	2·05
7	3·56	3·51	3·46	3·40	3·35	3·30	3·25	3·19	3·14	3 09	3·03	2·98	2·93	2·79	2·66	2·53	2·39
8	4·07	4·01	3·95	3·89	3·83	3·77	3·71	3·65	3.59	3·53	3·47	3·40	3·34	3·19	3·04	2·89	2·74
9	4·58	4·51	4·45	4·38	4·31	4·24	4·17	4·10	4·04	3.97	3·90	3·83	3·76	3·59	3·42	3·25	3·08

[1]) Eine Rohrzuckerlösung von 100° Rechtsdrehung zeigt nach der völligen Überführung in Invertzucker eine Linksdrehung von 42,66° bei 0° C.; diese Linksdrehung nimmt für jeden Grad Celsius bei steigender Temperatur um 0,5° ab.

[2]) Vergl. Creydt, Vereinszsch. 1887, S. 153; Herzfeld und Dammüller, ebendas. 1888, S. 742; Herzfeld, ebendas. 1890, S. 194.

[3]) Vereinszsch. 1890, S. 200.

S =	85	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
20 — t = 1	0·32	0·30	0·29	0·27	0·25	0·23	0·21	0·19	0·17	0·15	0·13	0·11	0·10	0·08	0·06	0·04	0·02
2	0·65	0.61	0·57	0·53	0·49	0·46	0·42	0·38	0·34	0·30	0·27	0·23	0·19	0·15	0·11	0·08	0·04
3	0·97	0·91	0·86	0·80	0·74	0·68	0·63	0·57	0·51	0·46	0·40	0·34	0·29	0·23	0·17	0·11	0·06
4	1·29	1·22	1·14	1·06	0·99	0·91	0·84	0·76	0.68	0·61	0·53	0·46	0·38	0·30	0·23	0·15	0·08
5	1·62	1·52	1·43	1·33	1·24	1·14	1·05	0·95	0·86	0·76	0·67	0·57	0·48	0·38	0·29	0·19	0·10
6	1·94	1·82	1·71	1·60	1·48	1·37	1·25	1·14	1·03	0·91	0·80	0·68	0·57	0·46	0·34	0·23	0·11
7	2·26	2·13	2·00	1·86	1·73	1·60	1·46	1·33	1·20	1·06	0·93	0·80	0·67	0·53	0·40	0·27	0·13
8	2·58	2·43	2·28	2·13	1·98	1·82	1·67	1·52	1·37	1·22	1·06	0·91	0·76	0·61	0·46	0·30	0·15
9	2·91	2·74	2·57	2·39	2·22	2·05	1·88	1·71	1·54	1·37	1·20	1·03	0·86	0·68	0·51	0·34	0·17

B. Zucker nach Clerget.

$$Z = \frac{100 \,.\, S}{132{\cdot}66} = 0{,}75380 \,.\, S$$

0·75380

1	0·7538	6	4·5228	10	7·5380
2	1·5076	7	5·2766	11	8·2918
3	2·2614	8	6·0304	12	9·0456
4	3·0152	9	6·7842	13	9·7994
5	3·7690				

C. Zucker und Raffinose nach den Formeln:

$$Z = \frac{0{\cdot}5188 \cdot P - I_{20}}{0{\cdot}845}$$

$= 0{\cdot}61396 \,.\, P \quad - 1{\cdot}18343 \,.\, I_{20}$

0·61396 | 1·18343

1	0 6140	1	1·1834
2	1·2279	2	2·3669
3	1·8419	3	3·5503
4	2·4558	4	4·7337
5	3·0698	5	5·9172
6	3·6838	6	7·1006
7	4·2977	7	8·2840
8	4·9117	8	9·4674
9	5·5256	9	10·6509
10	6·1396	10	11·8343

$$R = \frac{P - Z}{1{\cdot}85}$$

$= 0{\cdot}5445 \,.\, (P - Z)$

0·5405

1	0·541
2	1·081
3	1·622
4	2·162
5	2·703
6	3·243
7	3·784
8	4·324
9	4·865
10	5.405

$$Z = \frac{0{\cdot}5124 \,.\, P - I_{20}}{0{\cdot}839}$$

$= 0{\cdot}61073 \,.\, P \quad - 1{\cdot}19190 \,.\, I_{20}$

0·61073 | 1·19190

1	0·6107	1	1·1919
2	1·2215	2	2·3838
3	1·8322	3	3·5757
4	2·4429	4	4·7676
5	3·0537	5	5·9595
6	3·6644	6	7·1514
7	4·2751	7	8·3433
8	4·8858	8	9·5352
9	5·4966	9	10·7271
10	6·1073	10	11·9190

Zur Kontrolle der optischen Methode ist es in manchen Fällen[1]) nützlich, den Gesamtzuckergehalt der invertierten Lösung mittels Fehlingscher Lösung zu bestimmen; man füllt hierzu 50 ccm der Polarisationsflüssigkeit zu 1 l auf, neutralisiert davon 25 ccm (= 0,1625 g Substanz) mit 25 ccm einer Sodalösung, die 1,7 g wasserfreie Soda im Liter enthält, und verfährt dann weiter, wie S. 410 angegeben wurde.

C. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes.

3 g des Saftes werden nach S. 400 bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Über die Berechnung des Reinheitsquotienten vergl. auch II. C. (S. 433).

D. Bestimmung des Aschengehaltes.

Diese wird mit 2—3 g des Saftes nach II. D. (S. 435) ausgeführt.

E. Bestimmung des Invertzuckers.

Bei geringeren Mengen verfährt man nach I. C. a) (S. 402), bei größeren nach I. C. b) (S. 406), bezw. I. C. c) (S. 408).

F. Bestimmung der Raffinose (auch neben Invertzucker).

Da die Raffinose nachweislich aus der Rübe stammt, so ist ihre Anwesenheit in allen Produkten der Zuckerfabrikation möglich. Größere Mengen von Raffinose werden sich aber, wegen der großen Löslichkeit dieser Zuckerart, zumeist nur in Endprodukten und Melassen, hauptsächlich aber in den Produkten der Melassenentzuckerung finden. Für die Analyse derartiger Produkte ist die Raffinoseformel ausgearbeitet worden, daher ist auch ihre Anwendung zunächst auf solche Substanzen beschränkt, die, ihrer ganzen Herkunft nach, sicherlich oder wenigstens sehr wahrscheinlich Raffinose enthalten. Untersucht man Substanzen anderen Ursprunges nach dieser Formel, so kann man leicht große Irrtümer begehen, weil manche Nichtzuckerstoffe, insbesondere gewisse Überhitzungs- und Zersetzungsprodukte der Zuckerarten, sich optisch der Raffinose analog verhalten, also Raffinose prozentweise vortäuschen können, wo gar keine solche vorhanden ist. Auch wo derartige Stoffe die Raffinose nur begleiten, wird selbstverständlich die Raffinoseformel schon unsicher, ja unter Umständen unanwendbar.

Die optische Raffinosebestimmung erfolgt nach dem Herzfeldschen Verfahren, und neben dem Werte für Rohrzucker, Z, ergibt sich (s. S. 445)

---

[1]) Siehe Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, S. 1659; Baumann, Vereinszsch. 1898, S. 780.

der Wert für wasserfreie Raffinose $R = \frac{P - Z}{1{,}852}$. Außer der optischen Inversionsmethode nach Clerget-Herzfeld sind noch zur quantitativen Bestimmung der Raffinose neben Rohrzucker die Extraktionsmethode von Scheibler[1]) (mittels zuckergesättigten Methylalkohols) und die Schleimsäuremethode von Creydt[2]) vorgeschlagen worden. Beide haben jedoch keinen Eingang in die Praxis gefunden, denn die erstere ist nicht genügend ausgearbeitet, während die letztere zu viel Zeit erfordert (3 Tage) und zudem zwar bei Gemischen von reinem Rohrzucker und reiner Raffinose bis auf einige $^1/_{10}$-Prozente stimmende Zahlen ergibt, bei Zuckern, Sirupen oder Melassen des Fabrikbetriebes aber oft zu großen Differenzen (selbst von einigen ganzen Prozenten) führt. Die Gegenwart anderer, bei der Oxydation gleichfalls Schleimsäure liefernder Stoffe z. B. läßt den Betrag an Schleimsäure viel zu hoch erscheinen; umgekehrt scheidet sich aus sehr unreinen, namentlich an organischen Substanzen reichen Lösungen die Schleimsäure oft überhaupt nicht ab.

Handelt es sich darum, festzustellen, ob z. B. eine optisch als Raffinose bestimmte Substanz wirklich solche ist, so kann die Schleimsäuremethode sehr wertvolle Dienste als Kontrollverfahren leisten; auf die Einzelheiten derartiger, oft sehr schwieriger Bestimmungen einzugehen, fehlt es jedoch hier an Raum.

Nach der Raffinoseformel können, ihrer Herleitung gemäß, nur solche Produkte untersucht werden, die ausschließlich Raffinose und Rohrzucker, jedoch keinen Invertzucker, oder höchstens sehr geringe und deshalb bei den Berechnungen zu vernachlässigende Mengen desselben enthalten. Für den Fall der Anwesenheit größerer Mengen Invertzucker hat Wortmann[3]) eine Methode ausgearbeitet, die aus der direkten Polarisation, der Inversionspolarisation und dem nach Meißl-Hiller (vergl. I. C. b), S. 406) unmittelbar bestimmten Invertzuckergehalte die Mengen der genannten drei Bestandteile zu ermitteln gestattet. Nach Baumann[4]) wird jedoch bei größerem Invertzuckergehalte die direkte Polarisation ein zu unsicherer Faktor für die Berechnung, und es ist deshalb folgende Methode vorzuziehen: Man bestimmt in der invertierten Flüssigkeit (s. S. 408) nach Herzfelds Methode (mit 0,1625 g Substanz) den Gesamtzucker mittels Fehlingscher Lösung; das hierbei reduzierte Kupfer rührt her: 1. von dem aus der Saccharose durch

---

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 18, S. 1409.

[2]) Vereinszsch. 1887, S. 153; vergl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, S. 1652.

[3]) Vereinszsch. 1889, S. 767.

[4]) Vereinszsch. 1898, S. 779.

die Inversion entstandenen und dem ursprünglich bereits vorhandenen Invertzucker, 2. von den ebenfalls reduzierend wirkenden Inversionsprodukten der Raffinose. Neben dieser Ermittelung wird (den oben gegebenen Vorschriften entsprechend) die Inversionspolarisation ausgeführt. Die Berechnung geschieht dann nach folgenden Formeln:

$$\text{I.} \qquad Z = \frac{582{,}98 \times Cu - (I \times F_2)}{0{,}9491 \times F_1 + 0{,}3266 \times F_2}$$

$$\text{II.} \qquad R = 1{,}054 \times I + 0{,}344 \times Z.$$

In diesen bedeutet:

Z: den Gehalt an Rohrzucker + Invertzucker, letzteren als Rohrzucker gerechnet (Gesamtzucker).

R: den Gehalt an wasserfreier Raffinose.

Cu: die insgesamt ausgeschiedene Kupfermenge.

I: die Inversionspolarisation.

F_1: den Reduktionsfaktor der invertierten Saccharose.

F_2: den Reduktionsfaktor der invertierten Raffinose.

Die Reduktionsfaktoren F_1 und F_2 ermittelt man, indem man in den Tabellen zur Berechnung des Rohrzucker-[1]), bezw. Raffinosegehaltes[2]) die gefundene Zahl für Kupfer aufsucht und sie durch die daneben stehende Zahl für Zucker, bezw. Raffinose dividiert. Da jedoch die Reduktionsfaktoren nur langsam abnehmen, so braucht man diese Konstanten nicht für jeden Fall zu berechnen, es genügt vielmehr, wenn man dies von 10 zu 10 mg Cu tut. Für die hauptsächlich in Betracht kommenden Kupfermengen von 0,150—0,200 g benutzt man die von Baumann angegebenen vereinfachten Formeln:

Cu =	Z =	
0,150	248,1 × Cu − 0,605 × I	$R = 1{,}054 \times I + 0{,}344\ Z.$
0,160	248,4 × Cu − 0,604 × I	
0,170	248,7 × Cu − 0,604 × I	
0,180	249,2 × Cu − 0,604 × I	
0,190	249,7 × Cu − 0,604 × I	
0,200	250,0 × Cu − 0,604 × I	

Will man außer dem Gesamtzucker auch die als solche vorhandene Saccharose bestimmen, so führt man noch eine direkte Invertzuckerbestimmung nach Meißl-Hiller (s. S. 406 ff.) aus, wobei man, zur Berechnung des Hillerschen Faktors F, statt der direkten Polarisation den nach obigen Formeln ermittelten Gesamtzuckergehalt benutzt.

[1]) Vereinszsch. 1888, S. 714; 1890 S. 786.

[2]) Vereinszsch. 1888, S. 741.

Von dem so festgestellten Invertzuckergehalte bringt man dann zur Umrechnung auf Saccharose $^1/_{20}$ in Abzug (vergl. die Anmerkung S. 408) und findet, durch Subtraktion der so erhaltenen Zahl von der des Gesamtzuckers, den in der Substanz vorhandenen Rohrzucker.

Zur Erläuterung der obigen Formeln diene folgendes Beispiel:

Ein Sirup ergab bei der Untersuchung:

1. Inversionspolarisation: $I = -8{,}5$;
2. Kupfer nach der Inversion, von 0,1625 g Substanz: $Cu = 0{,}184$ g;
3. Kupfer vor der Inversion (direkte Invertzuckerbestimmung) von 2 g Substanz: $Cu_1 = 0{,}250$ g.

Behufs Benutzung der allgemeinen Formel (S. 448) für den Gesamtzucker hätte man aus den entsprechenden Tabellen die Faktoren $F_1 = \frac{184}{93{,}1}$ und $F_2 = \frac{183{,}6}{130}$ zu entnehmen und einzusetzen; man kann jedoch auch, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, die oben (S. 448) für $Cu = 0{,}180$ angegebene vereinfachte Formel anwenden. Danach ist:

$$Z = 249{,}2 \times 0{,}184 - 0{,}604 \times (-8{,}5) = 50{,}98,$$
$$R = 1{,}054 \times (-8{,}5) + 0{,}344 \times 50{,}98 = 8{,}58.$$

Um das Verhältnis von Saccharose (S) zu Invertzucker (I) zu ermitteln, setzen wir nach Hiller:

$$I = \frac{100 \frac{Cu_1}{2}}{p} = 6{,}25$$

also

$$S + I : I = 50{,}98 : 6{,}25 = 100 : 12$$
$$S : I = 88 : 12$$
$$I = \frac{0{,}250 \times 52{,}6}{2} = 6{,}58.$$

Hiervon wird behufs Umrechnung auf Saccharose $^1/_{20}$ in Abzug gebracht, und somit 6,25 vom Gesamtzucker abgezogen.

$$S = 50{,}98 - 6{,}25 = 44{,}73.$$

Der untersuchte Sirup enthielt also:

44,73 Proz. Rohrzucker,
6,58 - Invertzucker,
8,58 - Raffinose.

G. Bestimmung der Farbe.

Hierfür gilt das unter II. G. (S. 438) Gesagte.

H. Bestimmung der Alkalität.

10 ccm des Saftes werden mit destilliertem, vorher neutralisiertem Wasser verdünnt und mit $^1/_{28}$ N.-Säure unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator titriert. Vergl. II. F. (S. 437).

Der Kalkgehalt wird, je nach der Kalkmenge, in 5—15 g des Saftes nach den Angaben auf S. 438 ermittelt.

IV. Füllmassen.

A. Bestimmung der Trockensubstanz, bezw. des spezifischen Gewichtes.

Eine genaue Ermittelung der Trockensubstanz, bezw. des ihr entsprechenden spezifischen Gewichtes, ist allein durch Austrocknen möglich (s. unter E.), und dieses ist unerläßlich, wenn die Kenntnis der Trockensubstanz (bezw. der entsprechenden Brixgrade) der Berechnung der Reinheit zu Grunde gelegt werden soll, da bei Füllmassen die scheinbaren und wirklichen Reinheiten oft schon sehr erheblich und nicht stets im gleichen Sinne differieren.

Nach Sachs[1]) verfährt man am besten in folgender, stets genau gleichbleibender Weise: Man löst 78 g der völlig homogenen Füllmasse (das dreifache Normalgewicht) in 300 ccm Wasser, verrührt 10 ccm der Lösung mit 12—15 g Sand in einem Schälchen und trocknet zunächst bei 100°, dann langsam ansteigend bei 100—107°, bis nach einigen Stunden Gewichtskonstanz erreicht ist. Reagiert eine Füllmasse sauer, was in der Praxis zuweilen vorkommt, so hat man mit einer titrierten Sodalösung zu neutralisieren und deren (bekannten) Trockensubstanzgehalt bei der Berechnung zu berücksichtigen; nach Pellet[2]) kann man sich mit Vorteil statt der Soda auch des Ammoniaks bedienen.

Ist nur eine annähernd genaue Ermittelung des spezifischen Gewichtes einer Füllmasse erforderlich (wie oft im Fabrikbetriebe), so bedient man sich häufig einer pyknometrischen Methode, die ursprünglich von Sidersky[3]) speziell für Melasse angegeben wurde. Die Füllmasse wird hierbei auf dem Wasserbade bis zur Dünnflüssigkeit erwärmt und in diesem Zustande in das trocken gewogene, vorher entsprechend angewärmte Maßkölbchen (ein oberhalb der Marke abgesprengtes 50 ccm-Kölbchen) gebracht; man füllt bis etwas unterhalb der Marke, kühlt auf Normaltemperatur (20° C.) ab und wägt. Sodann überschichtet man

[1]) Sucrerie Belge 1901, Bd. 29, S. 313; Österr.-Ungarische Zeitsch. 1901, S. 866.
[2]) Sucrerie indigène 1901, Bd. 57, S. 579.
[3]) Vereinszsch. 1881, S. 192.

langsam und sehr vorsichtig, so daß keinerlei Vermischung eintritt, mit Wasser von 20° C. bis zur Marke; hat man n ccm Wasser verbraucht, so ist 50—n das Volumen der angewandten Füllmasse, und da man deren Gewicht ebenfalls ermittelt hat, so läßt sich ihr spezifisches Gewicht ohne weiteres berechnen. Wie man sieht, ist die Genauigkeit des Resultates davon abhängig, daß die eingefüllte Masse völlig homogen, also vor allem frei von Luftblasen ist; dies läßt sich aber nur außerordentlich schwer mit Sicherheit erreichen und erkennen, so daß die Fehlergrenze dieser so beliebten Methode eine keineswegs enge ist, namentlich bei auf Korn gekochten Füllmassen.

Für bloß vergleichende Bestimmungen (z. B. zu Zwecken der täglichen Betriebskontrolle) ist es hinreichend, die Spindelung einer Lösung von 26 g Füllmasse, zu 100 ccm gelöst, zu ermitteln, oder jedesmal eine gewisse größere Menge der Füllmasse (z. B. 200 g) in einem tarierten Becherglase in warmem Wasser zu lösen, nach dem Abkühlen auf Normaltemperatur mit einem gleichen Gewichte Wasser zu verdünnen und die Grade Brix dieser Lösung zu bestimmen; man multipliziert das Resultat mit 2 und ersieht das spezifische Gewicht aus Tabelle V. Da man bei diesem Verfahren den Einfluß der Kontraktionsverhältnisse vernachlässigt, so sind die Ergebnisse, auch wenn man stets in genau der nämlichen Weise verfährt, niemals wirklich zuverlässige; außerdem erhält man, je nach dem Grade der Verdünnung, auch beim nämlichen Produkte sehr verschiedene Resultate, es wird sich z. B. die Reinheit fast immer desto höher ergeben, in je größerer Verdünnung die scheinbare Trockensubstanz (bezw. die Grade Brix) ermittelt wurden.

B. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Man löst das Normalgewicht der Füllmasse in der Tarierschale mit warmem Wasser, bringt verlustlos in den 100 ccm-Kolben, kühlt ab, klärt mit der nötigen Menge Bleiessig und verfährt zur Ausführung der Polarisation in bekannter Weise; das nämliche gilt für die Ausführung der Inversionsmethode.

C. Bestimmung der Raffinose.

Diese erfolgt nach III. F. (S. 446).

D. Bestimmung des Invertzuckers.

Man verfährt nach den unter I. C. (S. 400) gegebenen Methoden. Löst man 44 g der Füllmasse unter Zusatz von Bleiessig zu 200 ccm, versetzt 100 ccm des Filtrates (entsprechend 22 g Füllmasse) mit 10 ccm

Sodalösung und verwendet von diesem Filtrate 50 ccm, so entsprechen diese 50 ccm gerade 10 g der ursprünglichen Substanz. Zur Berechnung dient dann die Tabelle I.

E. Bestimmung des Wassergehaltes.

Diese erfolgt wie unter IV. A. angegeben. Den Reinheitsquotienten berechnet man nach II. C. (S. 433).

F. Bestimmung des Aschengehaltes.

3 g der Füllmasse werden nach Scheiblers Methode verascht. Vergl. II. D. (S. 435).

G. Bestimmung der Alkalität.

Zu dieser dienen 10 g der Füllmasse in reichlich verdünnter Lösung nach II. F. (S. 437). Das zuzusetzende destillierte Wasser ist vorher zu neutralisieren.

Über die Bestimmung des Kalkgehaltes vergl. III. H. (S 450).

H. Bestimmung der Farbe.

Hierfür gilt das unter II. G. (S. 438) Gesagte.

I. Bestimmung des Gehaltes an Krystallen.

Von den verschiedenen indirekten Methoden[1]) hat, teils infolge der schwierigen Handhabung, teils wegen der zeitraubenden Arbeitsvorschriften, keine allgemeinen Eingang in die Praxis gefunden. Am angemessensten ist deren Zwecken entschieden die Versuchszentrifuge, da sie Sirup und Krystalle unter denselben Bedingungen zu trennen gestattet, die auch im Fabrikbetriebe vorliegen, die Krystalle in jeder gewünschten Reinheit (als Rohzucker oder weißen Krystallzucker) liefert und eine direkte Wägung ermöglicht; eine passende Zentrifuge (auch mit elektrischem Antriebe) nach Konstruktion von Brumme in Löbejün, ist durch die Firma F. Rassmus in Magdeburg in guter Ausführung zu beziehen.

Statt der Zentrifuge bedienen sich manche Fabriken auch geeigneter Nutschvorrichtungen; andere begnügen sich damit, die Krystalle und den Sirup in stets gleichbleibender Weise durch einfaches Abtropfen auf Drahtsieben oder in Drahtdüten nach Möglichkeit voneinander zu trennen.

---

[1]) Eine Zusammenstellung s. Vereinszsch. 1894, S. 892.

V. Zucker.

(Rohzucker, raffinierte Zucker, Nachprodukte.)

A. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Das Normalgewicht der gut durchgemischten Probe (26 g) wird in der Tarierschale mit warmem[1]) Wasser gelöst und in den 100 ccm-Kolben gebracht. Die Klärung der abgekühlten Lösung erfolgt bei Rohzuckern und Nachprodukten mit Bleiessig (bei Erstprodukten etwa 1 ccm, bei Nachprodukten etwa 2—3 ccm; vergl. auch S. 392), bei reinen Zuckern mit 3—5 ccm Tonerdehydratbrei. Dieser wird nach Scheiblers Vorschrift bereitet, indem man eine nicht zu konzentrierte Lösung von schwefelsaurer Tonerde oder Alaun mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt, den Niederschlag absitzen läßt und ihn durch Dekantation, oder durch Entfernen der überstehenden Flüssigkeit mittels eines Hebers so lange auswäscht, bis alle Salze und das Ammoniak verschwunden sind und Lackmuspapier nicht mehr gebläut wird. Den reinen Tonerdebrei verwahrt man in gut verschließbaren Flaschen und schüttelt vor dem Gebrauche stets gründlich um. Nach Baumann[2]) kann man sich Tonerdebrei sehr schnell sofort in reinem Zustande darstellen, indem man mittels des elektrischen Stromes (z. B. jenes einer Beleuchtungsanlage) Wasser unter Anwendung von Aluminiumelektroden zersetzt.

Nach der Klärung wird die Zuckerlösung bei 20° zur Marke aufgefüllt und bei 20° im 200 mm-Rohre polarisiert.

Den wahren Rohrzuckergehalt bei Gegenwart von Raffinose oder (größeren Mengen) Invertzucker bestimmt man nach der auf S. 446 ff. ausführlich besprochenen optischen Inversionsmethode.

B. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes.

10 g des Zuckers werden unter Beobachtung der auf S. 399 gegebenen Vorschriften bei 105—110° C. bis zum konstanten Gewichte getrocknet.

Durch Subtraktion der für Zucker + Wasser gefundenen Prozente von 100 erhält man den Gesamtnichtzucker.

C. Bestimmung des Aschengehaltes.

3 g des Zuckers werden nach der Scheiblerschen Methode (siehe S. 435) verascht. Der Gesamtnichtzucker, um den Aschengehalt vermindert, ergibt den organischen Nichtzucker.

---

[1]) Nach den „Beschlüssen der im Dienste der österr.-ungarischen Zuckerindustrie tätigen Chemiker" ist beim Auflösen künstliche Erwärmung unzulässig.

[2]) Korrespondenzblatt 1893, No. 10.

Enthalten Zucker, besonders Nachprodukte, erhebliche Mengen mechanischer Verunreinigungen, so löst man zur Bestimmung des wirklichen Aschengehaltes ein abgewogenes Quantum in einer bestimmten Menge Wasser, filtriert, dampft einen aliquoten Teil des Filtrates in dem Veraschungsschälchen ein und verascht dann unter Zusatz von Schwefelsäure. Man kann jedoch auch die Lösung durch ein gewogenes Filter filtrieren und den Rückstand bestimmen.

D. Bestimmung des Invertzuckers.

Diese erfolgt nach den unter I. C. (S. 400 ff.) beschriebenen Methoden; ein Gehalt von weniger als 0,05 Proz. Invertzucker kann nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

In Österreich-Ungarn erfolgt, gemäß den wiederholt angeführten „Beschlüssen", der qualitative Nachweis von Invertzucker in Rohzuckern mittels Soldainischer Lösung; man löst 10 g des Zuckers in 25 ccm Wasser, versetzt mit 100 ccm der Kupferlösung und kocht 5 Minuten lang auf, vom Beginne des Siedens an gerechnet. Die Soldainische Lösung wird bereitet, indem man 15 g gefälltes Kupferkarbonat und 416 g Kaliumbikarbonat in 1400 ccm Wasser löst, oder auch die entsprechende Menge Kupfervitriol in die Kaliumbikarbonatlösung einträgt[1]).

E. Bestimmung der Raffinose.

Der Gehalt an Raffinose wird nach erfolgter Inversion (s. S. 446) aus der S. 447 angegebenen Formel berechnet. Es sei hier nochmals daran erinnert, daß es nach Herzfeld[2]) geboten ist, die Anwendung der Raffinoseformel auf solche Zucker zu beschränken, in denen von vornherein die Anwesenheit von Raffinose mit Grund vermutet werden kann, also vorzugsweise auf die der Melassenentzuckerung entstammenden Produkte; ferner muß man von einer Bestimmung der Raffinose mittels der einfachen Inversionsmethode in mehr als 2 Proz. Invertzucker enthaltenden Produkten absehen[3]) (vergl. S. 447).

F. Bestimmung der Farbe.

Hierfür gilt das unter II. G. (S. 438) Gesagte.

G. Bestimmung der Alkalität.

Jeder Rohzucker sollte gegen Phenolphtalein, mindestens aber gegen Lackmus deutlich alkalisch reagieren, weil im allgemeinen die Halt-

[1]) Vereinszsch. 1889, S. 933; 1890, S. 792.

[2]) Vereinszsch. 1890, S. 167.

[3]) Vergl. die Ausführungsbestimmungen z. Zuckersteuergesetz v. 27. Mai 1896, § 2, Absatz 5 und Anlage B. II.

barkeit und Lagerfestigkeit neutraler oder gar saurer Zucker eine sehr geringe ist, und leicht große Verluste entstehen, wenn dergleichen Rohzucker längere Zeit aufbewahrt werden müssen.

Die qualitative Prüfung kann geschehen, indem man einige Krystalle auf rotes Lackmuspapier bringt und mit Wasser befeuchtet, wobei sich an der Berührungsstelle deutliche Blaufärbung ergeben soll. Schärfer ist die Prüfung mittels Phenolphtalein, da viele, mit Lackmus alkalisch oder noch neutral befundene Rohzucker, mit diesem richtiger charakterisierenden Reagens untersucht, noch sauer erscheinen und so ihre minderwertige Beschaffenheit zu erkennen geben. Die quantitative Bestimmung der Alkalität ist selten erforderlich; vorkommenden Falles titriert man 10 g des Zuckers, in einer reichlichen Menge neutralen Wassers gelöst, mit der $^1/_{28}$ Normalsäure.

Was die besonderen Handelsgebräuche einzelner Länder anbelangt, so schreiben in Österreich-Ungarn die „Beschlüsse" vor[1]), Lackmus als Indikator anzuwenden und genau anzugeben, ob der Zucker alkalisch, sauer oder neutral reagiert. In Deutschland steht zur Zeit eine zwischen den Zuckerfabrikanten und Zuckerhändlern vereinbarte, von Herzfeld[2]) ausgearbeitete Vorschrift in Kraft, zu deren Innehaltung sich die für den Zuckerhandel tätigen Handelschemiker verpflichtet haben. Der Wortlaut dieser vielumstrittenen Vorschrift, auf deren Kritik an dieser Stelle natürlich nicht eingegangen werden kann, ist nachstehender:

„Zur Ausführung der Alkalitätsbestimmung benötigt man einer Reihe von Flüssigkeiten, deren Herstellung zunächst beschrieben werden soll.

1. Eine konzentrierte Phenolphtaleinlösung. Die konzentrierte Phenolphtaleinlösung wird hergestellt durch Lösen käuflichen Phenolphtaleins in 90-proz. Alkohol, und zwar im Verhältnis 1 : 30.

Bei der Untersuchung sollen von dieser Lösung auf je 100 ccm Flüssigkeit 2 Tropfen genommen werden.

Das käufliche Phenolphtalein ist mehr oder weniger sauer reagierend, worauf jedoch keinerlei Rücksicht genommen wird. Die Phenolphtaleinlösung wird nicht neutral oder schwach alkalisch gemacht.

2. Das Lösungswasser. Zur Bereitung des Lösungswassers wird eine größere Menge frisch ausgekochten destillierten Wassers mit $^1/_{2000}$ seines Volumens an Phenolphtaleinlösung (also z. B. 10 Liter Wasser mit 5 ccm der Phenolphtaleinlösung) versetzt und darauf mit Natronlauge so stark alkalisch gemacht, bis eine anhaltende deutliche Rotfärbung der Flüssigkeit eintritt. Da diese Rotfärbung nach 1—3 Tagen wieder

[1]) Österr.-Ungar. Zsch. 1901, S. 666.
[2]) Vereinszsch. 1902, S. 115.

verschwindet, soll man immer nur eine für einen solchen Zeitraum ausreichende Menge des Lösungswassers herstellen. Dasselbe muß jedoch immer mehrere Stunden vor dem Gebrauch bereitet worden sein.

3. Die Probesäure. Die Probesäure wird so eingestellt, daß 1 ccm derselben einer Kalkalkalität von 0,0001 entspricht. Man stellt die Lösung mit genügender Genauigkeit her, indem 36 ccm $^1/_1$ Normalschwefelsäure mit Wasser bis zu einem Volumen von 10 Liter verdünnt werden.

4. Die Probelauge. Als Probelauge dient Natronlauge, welche derartig verdünnt ist, daß, wie bei der Schwefelsäure, 1 ccm einer Kalkalkalität von 0,0001 entspricht. Für den vorliegenden Zweck genügt es, die entsprechend verdünnte Natronlauge gegen die, wie oben angegeben, bereitete Probesäure einzustellen.

5. Die Alkalitätsbestimmung. Für die Prüfung des Rohzuckers auf Alkalität wägt man sich einerseits 10 g Rohzucker ab, andererseits mißt man 100 ccm des schwach geröteten Lösungswassers, dessen Bereitung unter 2. beschrieben wurde, ab und neutralisiert dasselbe in einer weißen Porzellanschale zunächst möglichst genau bis zur Farblosigkeit mit der unter 3. beschriebenen Probesäure. Darauf setzt man so viel von der Probelauge hinzu, daß die Flüssigkeit wiederum schwach rötlich gefärbt erscheint.

Die Färbung soll jedoch nur so stark sein, daß sie durch Zusatz eines Kubikzentimeters der Probesäure wieder zum Verschwinden gebracht werden kann.

Nunmehr werden ohne Verzug die bereits vorher abgewogenen 10 g Rohzucker in der Flüssigkeit aufgelöst. Bleibt die Rotfärbung des Wassers beim Lösen des Zuckers bestehen, oder wird sie stärker, so ist der Zucker alkalisch, verschwindet dieselbe, so ist er sauer.

In Zweifelsfällen überzeugt man sich durch Titrieren mit Probesäure oder Probelauge, nach welcher Richtung der Farbenumschlag eintritt.

Bei dunklen Zuckern genügen in der Regel 100 ccm des Lösungswassers nicht, es muß vielmehr so viel Wasser verwendet werden, bis die Zuckerlösung hell genug erscheint, um die Titration ausführen zu können.

Schließlich sei ausdrücklich bemerkt, daß bei Anwendung dieser Methode die neutralen Zucker mit zu den alkalischen gerechnet werden."

H. Prüfung auf schweflige Säure.

Zur Entfärbung oder Reinigung der Rübensäfte wird häufig schweflige Säure benutzt, wobei nicht selten kleinere oder größere Mengen schwefligsaurer Salze in die Rohzucker übergehen, während zuweilen

sogar freie Schwefligsäure vorhanden ist. Wird der Nachweis dieser Verbindungen verlangt, so löst man 10 g des Zuckers in ca. 30 ccm Wasser und fügt ein Stückchen chemisch reinen Zinks oder etwas Magnesiumdraht und 5 ccm chemisch reiner Salzsäure hinzu; bei Gegenwart von schwefliger Säure wird dann Schwefelwasserstoff entwickelt, der sich oft schon durch den Geruch, jedenfalls aber durch die Bräunung eines mit Bleizuckerlösung befeuchteten Filtrierpapiers zu erkennen gibt. Nach Davidsen[1]) löst man 1—1,5 g Zucker in ca. 2 ccm sehr verdünnter Stärkelösung und setzt einige Tropfen Jodsäurelösung hinzu: auftretende Blaufärbung deutet auf Anwesenheit von schwefliger Säure hin.

Die quantitative Bestimmung der Sulfite nimmt Sachs[2]) nach einer etwas abgeänderten Methode Pellets vor. Man versetzt 100 ccm der 10- bis 15-proz. Lösung mit etwas Essigsäure und einigen cg Natriumbikarbonat, titriert mit Jodlösung (1 ccm = 0,01 g Jod) unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator und betrachtet (da 127 g Jod 126 g Na_2SO_3 entsprechen) die Menge verbrauchten Jodes als gleich jener der Sulfite; zur Kontrolle stellt man einen Parallelversuch mit einer bestimmt sulfitfreien Substanz an.

I. Bestimmung des Gehaltes an Krystallen.

Hiefür sind die unter IV. I. (S. 452) beschriebenen Methoden anwendbar; die Gleichmäßigkeit, bezw. Verschiedenheit der Korngrößen läßt sich mittels Normalsiebsätzen zahlenmäßig feststellen.

K. Berechnung des Rendements.

Unter „Rendement“ oder Raffinationswert versteht man eine Zahl, die angeben soll, welche Menge an krystallisierter weißer Ware durch Raffination eines Rohzuckers zu gewinnen oder „auszubringen“ sei. Wenngleich es feststeht, daß die Ermittelung des sogen. Rendements sowohl in wissenschaftlicher wie in praktischer Hinsicht keinerlei Wert besitzt, so hat der Handel dennoch das sogen. „Aschenrendement“ allgemein angenommen und beibehalten. Man berechnet dieses Rendement, indem man von der Polarisation den fünffachen Aschengehalt abzieht und dabei von der Annahme ausgeht, daß allein der Aschengehalt melassenbildend wirke, daß je 1 Tl. Asche 5 Tl. Zucker am Krystallisieren hindere, und daß die physikalischen Eigenschaften des Rohzuckers, sowie die Art des Raffinationsprozesses keinen Einfluß auf die Ausbringbarkeit hätten. Alle diese Voraussetzungen sind allgemein als unrichtig anerkannt, und der Handel behält das Aschenrendement nur deshalb bei,

[1]) Chem.-Ztg. 1887, Repert. S. 204.
[2]) Österr.-Ung. Zsch. 1901, S. 366.

weil Zucker und Asche rasch und ohne allzugroße Differenzen bestimmt werden können.

Ein etwa vorhandener Invertzuckergehalt kommt jedoch bei der Rendementsberechnung ebenfalls in Betracht; die Faktoren, mit denen er multipliziert und vom Aschenrendement abgezogen werden soll, stehen jedoch nicht allerorten gleichmäßig fest und sind überhaupt ebenfalls rein willkürlich.

Das sogen. „neue Rendement", dessen Berechnung erfolgte, indem man vom Polarisationsbetrage das Produkt (Gesamtnichtzucker × 2,25) in Abzug brachte, hat sich im Handel nicht behaupten können.

VI. Melasse, Abläufe.

A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Die genaue Ermittelung des spezifischen Gewichtes geschieht mit Hilfe des Pyknometers. Vor dem Einfüllen in dieses ist es jedoch erforderlich, die mechanischen Verunreinigungen aller Art aus der Masse zu entfernen und sie durch Erwärmen luftfrei und genügend leichtflüssig zu machen. Man bedient sich zu diesem Zwecke eines durch einen Glasstab verschlossenen Trichters, den man mit Melasse beschickt und in ein geeignetes, mit siedendem Wasser gefülltes Gefäß (Wasserbad) einhängt; nach einiger Zeit wird die Melasse dünnflüssiger, und die eingeschlossenen Luftblasen steigen an die Oberfläche empor, wo sie mit dem größten Teil der Verunreinigungen einen zähen, dichten Schaum bilden, während Sandteilchen u. dergl. sich auf dem Boden absetzen. Nach längstens 30 Minuten hebt man den Trichter von dem Wasserbade ab und läßt, nach Entfernung des zuerst auslaufenden Anteiles, die Melasse in dünnem Strahle in das vorher stark erwärmte Pyknometer fließen. Um dem Übelstande der Wasserverdunstung bei lang andauerndem Erwärmen stark lufthaltiger Melassen zu begegnen, wird ein verschließbarer kupferner Melasseentlufter mit Doppelwandung und Abflußhahn empfohlen[1]), der sich gut bewährt hat.

Bei Anwendung eines 50 ccm-Kölbchens als Pyknometer erfolgt die Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach der bereits auf S. 450 beschriebenen Methode von Sidersky. Für den vorliegenden besonderen Zweck hat Boot[2]) eine Modifikation vorgeschlagen: Man füllt hierbei das 50 ccm-Kölbchen nach dem Erkalten nicht mit Wasser, sondern mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium von 35,45 Proz. = 1,400 spez. Gewicht auf und wägt. Das gefundene Nettogewicht, mit 2 multipliziert,

[1]) Korrespondenzblatt 1893, No. 9.

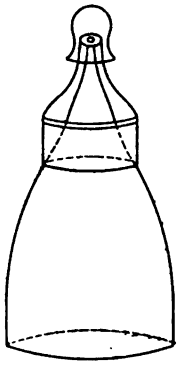
[2]) Vereinszsch. 1897, S. 455.

ergibt unmittelbar das spezifische Gewicht der Melasse, und zwar desto genauer, je weniger es vom annähernden Durchschnittswert 1,400 abweicht.

Resultate von fast wissenschaftlicher Genauigkeit liefert die Methode von Genieser[1]). Sie vermeidet das vorherige Entluften der Melasse und die Ungenauigkeit des Abmessens, indem die mäßig angewärmte und mittels Durchseihens durch ein Drahnetz von Unreinigkeiten befreite Melasse im Kölbchen selbst entluftet, und die Menge des über die Melasse geschichteten Wassers nicht durch Messen, sondern durch Wägen ermittelt wird. Das bei der Entluftung entweichende Wasser kann hierbei offenbar keinen Fehler verursachen, da das Kölbchen schließlich wieder mit Wasser gefüllt, und die Gewichtszunahme gegenüber der ursprünglichen, nicht erhitzten Melasse bestimmt wird.

Baumann[2]) empfiehlt das Verfahren von Genieser unter Anwendung eines von ihm angegebenen Pyknometers (Fig. 80)[3]). Dieses ist ein zylindrisches Kölbchen von ca. 30 ccm Inhalt, verschlossen mittels eines durchbohrten Glasstopfens, der oben zu einer etwa 2 cm langen Kapillarröhre verjüngt ist. Auf letztere ist eine kleine Glaskappe aufgeschliffen. Um den Inhalt des Pyknometers zu ermitteln, füllt man es nach Abnahme des Stopfens mit Wasser von 20° C. und setzt dann den Stopfen ein, wobei das überschüssige Wasser herausgedrängt, und die Kapillare mit Wasser gefüllt wird; eine auf dem Röhrchen befindliche kleine Wasserkuppe wischt man glatt ab, setzt die Glaskappe auf, trocknet ab und wägt. Nun füllt man das trockene Gläschen zu $^1/_2$ bis $^2/_3$ mit Melasse (ohne sie vorher entluftet zu haben), ermittelt das Gewicht und stellt dann das Kölbchen in ein siedendes Wasserbad, um die Luftblasen zu vertreiben. Die Melasse im Kochsalzbade bis zum völligen Sieden zu erhitzen, wie Genieser rät, ist wegen der Möglichkeit eintretender Zersetzungen nicht zu empfehlen. Sobald der Sirup frei von Luftblasen ist und nur auf der Oberfläche feinen Schaum zeigt, kühlt man auf Normaltemperatur ab, füllt mit Wasser von 20° nach, verschließt das Pyknometer, wie oben angegeben, wägt und berechnet aus dem Ergebnisse das Volumen der Melasse.

Fig. 80.



[1]) Deutsche Zuckerindustrie 1890, S. 168.

[2]) Korrespondenzblatt 1891, No. 1.

[3]) Die Pyknometer können durch das Vereinslaboratorium in Berlin bezogen werden.

Die dem gefundenen spezifischen Gewichte entsprechenden Grade Brix oder Baumé werden aus Tabelle V entnommen; da der Nichtzucker der Melasse die Befunde in hohem Grade beeinflußt, so ist die Benutzung dieser für reine Zuckerlösungen ermittelten Tabelle freilich eine willkürliche und rein konventionelle.

Die weniger genaue „Verdünnungsmethode", wie sie in den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze (Anlage A. 2a) vorgeschrieben und für einige Zwecke auch ausreichend ist, wurde bereits auf S. 451 beschrieben.

B. Bestimmung des Zuckergehaltes.

a) Zur direkten Polarisation wägt man das halbe Normalgewicht (13 g) in der tarierten Neusilberschale ab, verrührt in dieser mit warmem Wasser und spült in den 100 ccm-Kolben. Zur Klärung sind ca. 10 ccm Bleiessig erforderlich. Nach dem Auffüllen zur Marke wird gut durchgeschüttelt, völlig klar filtriert und polarisiert. Das Ergebnis ist mit 2 zu multiplizieren.

b) Die Ermittelung des wahren Rohrzuckerhaltes neben Invertzucker und Raffinose erfolgt genau in der unter III. B. S. 442 ff. beschriebenen Weise nach der optischen Inversionsmethode. Die für die Berechnung erforderlichen Formeln sind in Tabelle IX enthalten.

Enthalten Melassen (und ähnliche Substanzen) große Mengen gewisser Salze, namentlich auch organischer, so kann es vorkommen, daß die vollständige Inversion gemäß der üblichen Vorschrift binnen fünf Minuten nicht gelingt; in solchen Fällen erhöht man nach Hinze[1]) die Menge der Salzsäure auf 6 ccm und steigert nach Koydl[2]) die Temperatur auf 75—80°.

Melassen (und ähnliche Substanzen), die einen hohen Gehalt an Raffinose besitzen, wie er z. B. den Produkten der Melassenentzuckerung eigen ist, können in der Regel ohne Entfärbung mittels gereinigter Knochenkohle oder Blutkohle nicht untersucht werden. Diese Zusätze bedingen jedoch, nach den Untersuchungen von Reinhardt[3]) und Wiske[4]), infolge gewisser Absorptionserscheinungen[5]) oft beträchtliche Differenzen, die einer Korrektur bedürfen: die Fehler werden erfahrungsgemäß in einer für praktische Zwecke genügenden Weise ausgeglichen, wenn man, etwa von 3 Proz. Raffinosegehalt an und unabhängig vom

---

[1]) Deutsche Zuckerindustrie 1900, S. 1830.
[2]) Österr.-Ung. Zsch. 1900, S. 403.
[3]) Vereinzsch. 1902, S. 114.
[4]) Vereinszsch. 1902, S. 945.
[5]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, S. 1660.

Zuckergehalte der Lösung, von der nach der Inversion gefundenen Linksdrehung für jedes Prozent Raffinose 0,1 Proz. absetzt. Angenommen ist hierbei, daß auf die das halbe Normalgewicht enthaltende Lösung 3 g reinster Kohle 5 Minuten lang zur Einwirkung gelangten.

Betreffs der Anwendung basischen Bleinitrates als Klärmittel siehe unten bei „Osmosewasser".

C. Bestimmung des Wasser- bezw. Nichtzuckergehaltes.

Die „wirkliche" Trockensubstanz wird mit 2 g Melasse nach den Angaben auf S. 399 bestimmt. Die Differenz zwischen Trockensubstanz und Zucker ergibt die Menge des Gesamtnichtzuckers. Über die Berechnung des „wirklichen" und des „scheinbaren" Reinheitsquotienten vergl. II. C. S. 433.

Nach den „Ausführungsbestimmungen" zum deutschen Zuckersteuergesetze gilt für steueramtliche Zwecke als Quotient der weniger als 2 Proz. Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufe diejenige Zahl, die sich aus der Polarisation und dem nach der Verdünnungsmethode (S. 451) ermittelten spez. Gewichte, bezw. den entsprechenden Graden Brix, berechnet. Enthält der Ablauf 2 Proz. oder mehr Invertzucker, so sind die Grade Brix aus dem vermittelst des Pyknometers festgestellten spez. Gewichte des unverdünnten Ablaufes zu berechnen, während als Zuckergehalt der durch die gewichtsanalytische Inversionsmethode festgestellte Gesamtzucker (Tab. IV) in Berechnung gezogen wird. Bei den raffinosehaltigen Abläufen schließlich ist die optische Inversionsmethode unter Benutzung der Raffinoseformel für die Berechnung vorgeschrieben.

D. Bestimmung des Aschengehaltes.

Im allgemeinen wird die Aschenbestimmung mit 2 g Substanz nach der rasch auszuführenden Sulfatmethode (S. 435) vorgenommen, wobei es sich in manchen Fällen empfiehlt, nach Zusatz der Schwefelsäure erst 25—30 Minuten bei 100—130° vorzutrocknen, bevor man die Temperatur weiter steigert. Zur Erzielung genauer Resultate ist die allerdings zeitraubende Karbonatmethode mit ca. 10 g Substanz vorzuziehen.

Wird die Bestimmung einzelner oder aller einzelnen Bestandteile der Asche verlangt, so sind die bekannten analytischen Trennungsmethoden anzuwenden.

E. Bestimmung des Invertzuckers.

Hierfür gelten die unter I. C. S. 400 ff. vorgeschriebenen Methoden, wobei speziell auf die Anwendung von 5 g Melasse (vergl. S. 405) und Benutzung der Baumannschen Tabelle (II) hingewiesen sei.

F. Bestimmung der Raffinose.

Sie erfolgt nach III. F. (S. 447); betreffs der Entfärbung siehe unter B.

G. Bestimmung der Farbe.

Hierüber vergl. II. G. (S. 438).

H. Bestimmung der Alkalität.

Strohmer[1]) empfiehlt hierfür folgende Methode: Es werden 15 bis 20 g Substanz zu 125 ccm gelöst und von der Lösung, je nach der Farbe, 25—50 ccm mittels eines schmalen Meßzylinders (mit eingeriebenem Glasstöpsel) abgemessen. Zu dieser Lösung, die im Meßzylinder verbleibt, gibt man 1—2 ccm Lackmustinktur und 1—2 ccm Äther (zur Beseitigung der sich beim Durchmischen bildenden Schaumblasen). Hält man den verschlossenen Zylinder in wagerechter Lage, und zwar oberhalb eines Blattes weißen Papieres und bringt man die Flüssigkeit in eine wiegende Bewegung, so sieht man, daß die Lösung bei alkalischen Sirupen blau oder blaugrün, bei dunklen und karamelisierten Melassen graugrün erscheint. Die Titration geschieht mittels $^1/_{10}$ (bei dunklen Lösungen $^1/_5$ oder $^1/_2$) Normalsäure. Der Farbenübergang ist ein ganz deutlicher.

VII. Produkte der Verarbeitung von Melasse.

Mit Ausnahme des Osmoseverfahrens beruhen alle Methoden der Melassenentzuckerung auf der Fällung des Zuckers in Gestalt von Verbindungen mit Metalloxyden. Neben den ***Kalk***verfahren wird, und zwar in bei weitem größter Ausdehnung, das ***Strontian***verfahren betrieben, während die in neuerer Zeit vorgeschlagenen ***Baryt-*** und ***Blei***verfahren bisher nur vereinzelt Eingang in die Technik gefunden haben.

A. Kalksaccharat und dessen Abfalllauge.

1. Kalksaccharat.

Das bei den Entzuckerungsmethoden der Melasse mittels Kalk erhaltene Rohprodukt nennt man Melassenkalk, die gereinigten Produkte heißen Kalksaccharat und Zuckerkalk, bezw. Zuckerkalkmilch. Die Untersuchungsmethoden sind für alle diese Produkte die nämlichen.

a) Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Diese kann natürlich nur für die Zuckerkalkmilch in Frage kommen und zwar bedient

[1]) Jahr- und Adressenbuch der Zuckerfabriken Österreich-Ungarns 1904/1905, Seite 78.

man sich der pyknometrischen Methode unter Anwendung eines 50 ccm-Kölbchens.

b) Bestimmung des Zuckergehaltes. Man wägt das halbe Normalgewicht des Saccharates bezw. das ganze Normalgewicht der Zuckerkalkmilch in der Tarierschale ab, spült mit Wasser in einen 100 ccm-Kolben und fügt einige Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzu, wodurch der Kolbeninhalt rot gefärbt wird. Hierauf gibt man zur Zersetzung des Saccharates allmählich (am besten tropfenweise) unter stetem Umschwenken des Kolbens konzentrierte Essigsäure zu, bis die Rotfärbung verschwunden ist. Ein geringer Überschuß an Essigsäure wird durch etwas Sodalösung abgestumpft, sodann wird zwecks Klärung etwas Bleiessig hinzugefügt, zur Marke aufgefüllt, filtriert und polarisiert.

c) Bestimmung des Kalkgehaltes. 5 g des Saccharates oder 10 g der Zuckerkalkmilch werden in einer geräumigen Porzellanschale mit etwa 150 ccm Wasser verrührt und nach Zusatz einiger Tropfen Lackmus- oder Phenolphtaleinlösung mit Normalsalzsäure oder Normalsalpetersäure (nicht Normalschwefelsäure, die Gips ausscheiden würde!) bis zum Farbenumschlag titriert. 1 ccm der Normalsäure entspricht 0,028 g Kalk (Ca O).

d) Bestimmung der Reinheit. Unter Reinheit des Saccharates versteht man den Zuckergehalt auf 100 Teile der nach Abscheidung des Kalkes verbleibenden Trockensubstanz. Zu ihrer Ermittelung zerlegt man eine größere Menge des Saccharates (200—300 g) nach Anrühren mit $^1/_2$ Liter Wasser durch Kohlensäure, erhitzt auf dem Wasserbade bis zur Zersetzung des gebildeten doppeltkohlensauren Calciums, filtriert und dampft das Filtrat — den saturierten Saft — zu einem dünnen Sirup ein, den man auf Zucker-, Wasser- und Aschengehalt nach den unter II. (S. 413 ff.) gegebenen Vorschriften untersucht. Da die in derlei Säften vorhandenen Nichtzuckerstoffe die Angaben der Brixspindeln erheblich beeinflussen, weichen hier die scheinbaren Reinheiten meist erheblich von den wahren ab und werden gewöhnlich desto höher befunden, in je größeren Verdünnungen man arbeitet; Vergleichswerte sind daher nur zu erzielen, wenn man mindestens stets die nämliche Konzentration einhält.

Bezüglich der Aschenbestimmung ist zu bemerken, daß diese hier nach der Karbonatmethode auszuführen ist, und zwar ermittelt man den in Wasser löslichen Anteil, die Alkaliasche (Karbonate, Chloride und Sulfate der Alkalien) und den in Wasser unlöslichen Anteil, die Kalkasche (hauptsächlich kohlensauren Kalk, der durch Zersetzung löslicher organischsaurer Kalksalze entstand): 20 g des Sirups werden in einer gewogenen Platinschale eingetrocknet und bei dunkler Rotglut verkohlt; die Kohle wird mit heißem Wasser extrahiert und vollständig ver-

brannt (Kalkasche), während man das farblose Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und den Rückstand schwach glüht (Alkaliasche).

Für die Berechnung der Resultate diene folgendes Beispiel:

	In 100 Teilen Saft Prozent	In 100 Teilen Trockensubstanz Prozent	Auf 100 Teile Zucker kommen Prozent
Wasser	73·20		—
Zucker	22·80	85·10 (Reinheits-Quotient)	—
Alkaliasche	1·11	4·14	4·87
Kalkasche	0·52	1·94	2·28
Organ. Nichtzucker . . .	2·37	8·82	10·39
	100·00	100·00	

Zwecks Umrechnung auf die Zusammensetzung des ursprünglichen Saccharates macht man die keineswegs willkürfreie Annahme, daß das Mengenverhältnis des Zuckers zum ätzkalkfreien Nichtzucker im Zuckerkalke das nämliche sei wie im saturierten Safte.

2. Abfalllauge.

Die Abfalllauge enthält neben geringen Mengen Zucker den größten Teil der in der Melasse vorhandenen Salze und organischen Nichtzuckerstoffe und findet hauptsächlich als Düngemittel Verwendung. Für die Betriebskontrolle ist das spezifische Gewicht und der Zuckergehalt zu ermitteln; die Untersuchung auf Düngewert beschränkt sich meistens auf die Bestimmung des Kali- und des Stickstoffgehaltes.

a) Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Diese erfolgt durch Spindelung nach II. A. (S. 463), wobei man jedoch, des Einflusses der angehäuften Nichtzuckerstoffe wegen, nur Vergleichswerte erhält.

b) Bestimmung des Zuckergehaltes. Das Normalgewicht (26 g) der Lauge wird mit Wasser in ein 100 ccm-Kölbchen gespült und nach Zustaz einiger Tropfen Phenolphtaleinlösung gemäß der unter VII. A. b. (S. 463) gegebenen Vorschrift behandelt.

c) Bestimmung des Kaligehaltes. 50 ccm Lauge werden in einer Platinschale zur Trockne verdampft und verascht (s. S. 463); die Asche wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und in einen 250 ccm-Kolben filtriert, worauf man in 50 ccm des bis zur Marke aufgefüllten und durchgemischten Filtrates nach Ausfällung der Schwefelsäure das Kali in bekannter Weise bestimmt.

d) Bestimmung des Stickstoffgehaltes. Diese erfolgt in 25 ccm der Lauge nach der Methode von Kjeldahl.

B. Strontianit und Produkte des Strontianverfahrens.

1. Strontianit (Stückerz und Wascherz).

Dieses Mineral bildet ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Herstellung der zur Entzuckerung erforderlichen Strontianprodukte und enthält als Hauptbestandteil kohlensaures Strontium (80—90 Proz.) neben kohlensaurem Calcium, Eisenoxyd, Tonerde und in Säure unlöslichen Bestandteilen. Die quantitative Untersuchung wird, wie folgt, ausgeführt.

a) Bestimmung der Feuchtigkeit. 10 g der fein gepulverten Durchschnittsprobe, die mit besonderer Sorgfalt zu entnehmen und zu bereiten ist, werden bei 110° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

b) Bestimmung des in Säure Unlöslichen. 10 g Substanz werden in einem Erlenmeyerschen Kolben mit Wasser übergossen und allmählich mit konzentrierter Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung erhitzt man zum Sieden und filtriert über ein Filter von bekanntem Aschengehalte in einen 500 ccm-Kolben. Das mit heißem Wasser ausgewaschene Filter wird im Platintiegel verascht.

c) Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde. Das Filtrat von b) wird nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und durchgemischt. Aus 100 ccm (= 2 g Substanz) werden, eventl. nach vorangegangener Oxydation durch Salpetersäure (um sicher zu sein, daß alles Eisen in der Form von Oxyd vorliegt), Eisenoxyd und Tonerde mittels Ammoniak abgeschieden und gemeinsam bestimmt, wobei es sich sehr empfiehlt, den Niederschlag auf dem Filter in verdünnter Salzsäure zu lösen, und aus der (nunmehr nur wenig Calcium und Strontium enthaltenden) Lösung Eisen und Tonerde von neuem zu fällen. Das Filtrat hiervon samt dem Waschwasser dient zur

d) Trennung und Bestimmung von kohlensaurem Strontium und kohlensaurem Calcium. Man versetzt in der Siedehitze mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium, löst die mit siedendem Wasser gewaschenen Karbonate auf dem Filter in konzentrierter Salpetersäure und fängt das Filtrat in einer Porzellanschale auf. Nach dem Eintrocknen und einstündigen Erhitzen auf 110° C. werden die Nitrate mit einem Gemenge von gleichen Teilen wasserfreien Alkohols und Äthers übergossen, mittels eines Glaspistills fein zerrieben und ca. 12 Stunden unter Vermeidung von Wasseranziehung stehen gelassen. Hierauf filtriert man das ungelöst gebliebene Strontiumnitrat auf ein gewogenes Filter, wäscht mit Ätheralkohol aus, wägt und rechnet das Nitrat auf Karbonat um (Faktor 0,6973). Zum Filtrate setzt man 20 ccm heißes Wasser, erhitzt einige Zeit auf dem kochenden Wasserbade, fällt das Calcium mit oxalsaurem Ammonium als Oxalat oder mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol als Sulfat und verfährt in bekannter Weise weiter.

Ist lediglich die Bestimmung des kohlensauren Strontiums (und Calciums) erforderlich, so läßt sich der Gang der Untersuchung, wie folgt, vereinfachen: 10 g der Substanz werden mit Wasser in einen 500 ccm-Kolben gespült und mit konzentrierter Salpetersäure zersetzt, worauf man zu der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit Ammoniak in geringem Überschusse fügt und wie unter c) verfährt. Sodann füllt man mit Wasser bis fast zur Marke und kühlt den lose verstopften Kolben ab; nach dem Erkalten wird aufgefüllt, durchgemischt, möglichst schnell durch ein Faltenfilter filtriert, und ein Teil des Filtrates (100 ccm) zur Untersuchung verwendet.

Die jetzt vielfach in der Technik gebrauchten, aus Cölestin dargestellten Karbonate und Hydrate werden im allgemeinen nach den in diesem Abschnitte besprochenen Methoden, oder, wenn die genaue Bestimmung des als Sulfid, Sulfit und Hyposulfit vorhandenen Strontiums gewünscht wird, nach dem von W. Feld[1]) angegebenen Verfahren untersucht.

2. Glühmasse und Rückstände.

a) Glühmasse. Mit dem Namen „Glühmasse" bezeichnet man jenes Produkt, das durch Brennen des natürlichen Strontianits oder des im Betriebe durch Saturation strontianhaltiger Lösungen entfallenden kohlensauren Strontiums („weißer" und „brauner" Schlamm[2]) erhalten wird. Die Untersuchung der Glühmasse beschränkt sich auf die Feststellung des Gehaltes an Strontiumoxyd; man hat sie, wegen der geringen Löslichkeit des Strontiumhydroxydes in kaltem Wasser, stets in heißer Lösung und möglichst schnell auszuführen: 10 g der gut gepulverten Durchschnittsprobe werden in einer emaillierten Eisenschale mit 500 ccm heißem Wasser übergossen. Nach Feststellung des Gesamtgewichtes erhält man einige Minuten unter Umrühren im Sieden, ersetzt dann das verdampfte Wasser durch Hinzufügung von heißem Wasser, mischt, filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß und titriert 50 ccm des heißen Filtrates (= 1 g Substanz) unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphtalein mit $^3/_4$ N.-Salzsäure oder $^3/_4$ N.-Salpetersäure. Die Anwendung von $^3/_4$ Normalsäure bezweckt lediglich die Vereinfachung der Berechnung; 1 ccm Normalsäure entspricht nämlich 0,13265 g krystallisierten Strontiumhydroxydes $Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$. Aus dem Ansatze

$$1000 : 132{,}65 = 750 : x$$

ergibt sich

$$x = 99{,}58,$$

---

[1]) Chem. Ind. Bd. 21, 372.

[2]) Diese Produkte werden feucht mit Sägemehl gemischt, zu Ziegeln geformt, getrocknet und gebrannt.

so daß 1 ccm $^3/_4$ Normalsäure = 0,09958 g Strontiumhydroxyd ist, wofür man, ohne einen Fehler zu begehen, 0,1 einsetzen darf. Wendet man also 10 g der zu titrierenden Substanz an, so geben die verbrauchten ccm $^3/_4$ Normalsäure direkt Prozente krystallisierten Strontiumhydroxydes an. Bei der Titration der Glühmasse muß man natürlich die gefundenen Prozente Strontiumhydroxyd auf Strontiumoxyd umrechnen, was mit Hilfe des Faktors 0,3893 geschieht.

b) Rückstände. Der beim „Löschen" der Glühmasse verbleibende Rückstand, „I. Rückstand", wird nochmals zu Ziegeln geformt und gebrannt; beim Löschen hinterläßt er den „II. Rückstand", der im Betriebe meist nicht mehr verwendet wird. Die Untersuchung dieses Abfallproduktes (des feuchten Materiales aus dem Betriebe) auf Strontian ist für die Feststellung des Strontianverlustes erforderlich; jedoch wird häufig auch die Bestimmung des in Säure Unlöslichen, des Eisenoxydes und der Tonerde, sowie des Kalkgehaltes verlangt. Die für die einzelnen Bestimmungen nötigen Mengen sind schnell hintereinander abzuwägen.

α) Bestimmung des Wassergehaltes. Diese erfolgt nach VII. B. 1. a) (S. 465).

β) Bestimmung des in Säure Unlöslichen. 10 g Substanz werden mit verdünnter Säure gekocht; das ungelöst Bleibende wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und im Platintiegel verascht. Das Filtrat dient zur

γ) Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde nach VII. B. 1. c) (S. 465).

δ) Bestimmung des Strontiumhydroxydes. 20 g der Substanz werden in einem 500 ccm-Kolben mehrere Minuten lang mit ca. 250 ccm Wasser gekocht; nach dem Erkalten — wegen des geringen Gehaltes an Strontiumhydroxyd kann diese Untersuchung in kalter Lösung vorgenommen werden — füllt man zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter. 250 ccm des Filtrates (= 10 g Substanz) dienen zur Titration mit $^3/_4$ Normalsäure (vergl. S. 466).

ε) Bestimmung des kohlensauren Strontiums und des kohlensauren Calciums. 20 g Rückstand werden mit etwas Wasser in einen 500 ccm-Kolben gespült, mit 25 ccm Essigsäure versetzt und weiterhin nach S. 466 (vereinfachter Untersuchungsgang) behandelt.

3. Weißes Salz, braunes Salz, Schleudersalz und Saccharat.

Das „weiße Salz" entsteht durch Löschen der Glühmasse und liefert durch seine Einwirkung auf Melasse in heißer Lösung das unlösliche Strontiumbisaccharat, sowie eine braungefärbte Mutterlauge, aus der beim Erkalten das „braune Salz" auskrystallisiert. Das durch Decken

mit 10-proz. reiner Hydroxydlösung gereinigte Saccharat zersetzt sich in der Kälte unter Bildung von krystallisiertem, gelblichbraun gefärbtem Hydroxyd, das durch Zentrifugieren als „Schleudersalz" von der strontiumhaltigen Zuckerlösung getrennt wird.

Zur Bestimmung des Strontiumhydroxydes in den drei Salzen werden 10 g in einem 500 ccm-Kolben in siedendem Wasser gelöst. Man füllt mit heißem Wasser bis zur Marke auf, mischt, filtriert erforderlichen Falles und titriert 50 ccm des heißen Filtrates (= 1 g Substanz) mit $^3/_4$ Normalsäure.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes im Schleudersalze (es enthält meist ca. 3—4 Proz. Zucker) wird mit dem halben Normalgewichte, 13 g, nach VII. A. b) (S. 463) ausgeführt.

Das Saccharat wird in derselben Weise untersucht, wie es beim Kalksaccharate (S. 463) angegeben worden ist, nur daß man, wie schon erwähnt, bei der Bestimmung des Strontiangehaltes sich der $^3/_4$ Normalsäure bedient.

4. Schlempekohle.

Die braungefärbte Mutterlauge des Strontiansaccharates (s. VII. B. 3.) (S. 468) liefert nach dem freiwilligen Auskrystallisieren des „braunen Salzes" (s. d.) und nach der Saturation mit Kohlensäure („brauner Schlamm"; vergl. VII. B. 2. S. 466) eine fast strontianfreie Abfalllauge, die sogen. Schlempelauge, die nicht selten durch Eindampfen und Verbrennen auf Schlempekohle verarbeitet wird. Der Handelswert der letzteren ist durch ihren Gehalt an kohlensaurem Kalium bedingt. Außer diesem enthält sie hauptsächlich noch kohlensaures Natrium, Chlorkalium, schwefelsaures Kalium, phosphorsaures Kalium und in Wasser unlösliche Verunreinigungen (Kohle, Sand und Ton).

Die vollständige Untersuchung solcher Schlempekohlen erfolgt nach einer bestimmten, handelsüblich gewordenen Methode von Heyer[1]), deren Gang nachstehend angegeben werden soll. Bei der Probenahme und Aufbewahrung ist auf die stark hygroskopischen Eigenschaften der Schlempekohle Rücksicht zu nehmen.

a) Bestimmung der Feuchtigkeit. 10 g werden bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

b) Bestimmung des in Wasser Unlöslichen. 20 g werden im Erlenmeyerschen Kolben mit ca. 250 ccm Wasser 15 Minuten auf siedendem Wasserbade erhitzt; die Lösung filtriert man heiß durch ein getrocknetes und gewogenes Filter in einen 500 ccm-Kolben und wäscht

[1]) Chem.-Ztg. 1891, Bd. 15, No. 82; vergl. auch Lacombe, Bull. Ass. Chim. Bd. 17, S. 82.

mit heißem Wasser vollständig aus. Das Filter wird getrocknet und gewogen (Kohle, Sand und Ton), hierauf verascht (Sand und Ton). Das erkaltete, aufgefüllte, gründlich durchgemischte Filtrat dient zu allen ferneren Bestimmungen.

c) Bestimmung der gesamten Alkalisalze[1]). Je 25 ccm der oben bei b) erhaltenen Lösung (= 1 g Substanz) werden in vier mit kleinen Glasstäbchen gewogenen flachen Porzellanschälchen zunächst auf dem Wasserbade eingetrocknet, worauf man den Rückstand auf einer erhitzten Asbestplatte unter beständigem Umrühren kalziniert und schließlich über freier Flamme bis zum eben beginnenden Schmelzen glüht. Das mittlere Gewicht der Glührückstände ergibt die gesamten Alkalisalze.

d) Bestimmung des Chlorkaliums. Der Inhalt des ersten Schälchens wird in heißem Wasser gelöst und nach Ansäuern mit Salpetersäure durch Silberlösung gefällt oder mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung titriert (1 ccm = 0,00746 g KCl).

e) Bestimmung des schwefelsauren Kaliums. Der Inhalt des zweiten Schälchens wird, eventl. nach Oxydation niedrigerer Schwefelverbindungen mittels Brom, nach Lösen in heißem Wasser und Zusatz von Salzsäure, mit Chlorbaryumlösung gefällt; das Gewicht des schwefelsauren Baryums, mit 0,7469 multipliziert, ergibt die in 1 g Schlempekohle vorhandene Menge schwefelsauren Kaliums.

f) Bestimmung des phosphorsauren Kaliums. Der Inhalt des dritten Schälchens wird, nach Lösen in heißem Wasser, der allgemein bekannten Methode folgend, zunächst mit molybdänsaurem Ammonium gefällt, der ausgewaschene Niederschlag aber in heißem Ammoniakwasser gelöst, und die Phosphorsäure durch Zusatz von Magnesiamixtur in Form phosphorsaurer Ammoniakmagnesia ausgeschieden, die man in pyrophosphorsaures Magnesium überführt. Das Gewicht des letzteren, mit 1,9078 multipliziert, ergibt den Gehalt an phosphorsaurem Kalium in 1 g Schlempekohle.

g) Bestimmung des kohlensauren Kaliums. Der Inhalt des vierten Schälchens wird nach Lösen in heißem Wasser in ein 100 ccm-Kölbchen gespült, nach Übersättigung mit Salzsäure zum Sieden erhitzt und mit so viel einer Chlorbaryumlösung (in 100 ccm 1,047 g krystallisiertes Chlorbaryum [0,1 ccm = 0,001 g $BaSO_4$] enthaltend) versetzt, als zur Ausfällung der nach e) bestimmten Schwefelsäure erforderlich ist, indem man also für je 1 mg des gefundenen schwefelsauren Baryums 0,1 ccm der Chlorbaryumlösung hinzufügt. Nach dem Erkalten füllt man mit

[1]) In Schlempekohlen aus Kolonialmelassen kann nach Pellet zuweilen freies Alkali vorhanden sein, was bei der Analyse derartiger Produkte berücksichtigt werden sollte (Bull. Ass. Chim., Bd. 17, S. 86).

destilliertem Wasser bis zur Marke auf, mischt, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt in 20 ccm des Filtrates (= 0,2 g Schlempekohle) das Gesamtkali als Kaliumplatinchlorid. Das Gewicht des letzteren, mit 0,2847 multipliziert, ergibt den Gesamtkaliumgehalt von 0,2 g Schlempekohle, als kohlensaures Kalium ausgedrückt. Zur Ermittelung des wirklichen Gehaltes an kohlensaurem Kalium werden die unter d), e) und f) gefundenen Prozente von Chlorkalium, schwefelsaurem Kalium und phosphorsaurem Kalium durch Multiplikation mit 0,9269, bezw. 0,7932, bezw. 0,9765 auf kohlensaures Kalium umgerechnet und von den unter g) gefundenen Prozenten abgezogen.

h) Bestimmung des kohlensauren Natriums. Den Gehalt an kohlensaurem Natrium erhält man durch Subtraktion der Summe der Kaliumsalze vom Betrage der unter c) ermittelten Gesamtalkalisalze.

Die Berechnung des Wertes der Schlempekohle auf Grund der, wie angegeben, ermittelten analytischen Daten erfolgt nach gewissen, im Handel üblichen, übrigens nicht allerorten übereinstimmenden Methoden, die jedoch keinerlei wissenschaftliche Grundlagen besitzen, sondern mehr oder weniger willkürlich sind; es wird deshalb an dieser Stelle nicht auf sie eingegangen.

C. Osmosewässer.

Die Untersuchung der Osmosewässer umfaßt die Feststellung der Brix- oder Baumégrade, des Zuckergehaltes und der Reinheit. Die ersteren werden am besten aus dem spezifischen Gewichte berechnet, das pyknometrisch nach der für Melasse angegebenen Methode bestimmt wird; die Fehler infolge Benutzung der für reine Zuckerlösungen gültigen Tabellen machen sich hier natürlich in noch erhöhtem Grade geltend.

Bei der Ermittelung der direkten Polarisation ist es vorteilhaft, die Verdünnung so zu wählen, daß 100 ccm der geklärten Lösung dem halben Normalgewichte entsprechen; als Klärmittel ist hier das basische Bleinitrat[1]) ganz besonders zu empfehlen, da es in fast allen Fällen sofort klare und stark entfärbte Lösungen ergibt. Die Untersuchung nach der Inversionsmethode geschieht gemäß den a. a. O. gegebenen Methoden, jedoch ist bei der Anwendung von Bleinitrat als Klärmittel an Stelle der Konstante 132,66 die Herlessche Konstante 133,5 in die Formel einzusetzen, so daß letztere folgendermaßen lautet:

$$Z = \frac{100\,S}{133{,}5}.$$

[1]) Siehe Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, S. 1391. Die Herstellung der Herlesschen Klärlösung geschieht nach folgender Vorschrift: Bleinitratlösung: 1 kg Bleinitrat in 2 l Wasser gelöst. Lauge: 100 g festes Ätznatron in 2 l Wasser gelöst.

Die Raffinoseformel $Z = \frac{0{,}5124\,P - I_{20}}{0{,}839}$ ändert sich bei Klärung mittels Bleinitrat, wie folgt:

$$Z = \frac{(0{,}4724 + 0{,}002\,t)\,P - I_{20}}{0{,}9074 - 0{,}003\,t}\ ^{1})$$

Die Bestimmung des Invertzuckers und der Alkalität geschieht nach den a. a. O. gegebenen Vorschriften.

D. Melassenfutter.

Bestimmte, allgemein angenommene Methoden zur Untersuchung der höchst mannigfaltig zusammengesetzten Melassenmischfutter liegen zur Zeit noch nicht vor, und die Sichtung der sehr zahlreichen in dieser Hinsicht gemachten, oft ganz speziellen Bedürfnissen entsprungenen Vorschläge muß weiterer Erfahrung überlassen bleiben. Die wichtigsten Bestandteile können am einfachsten in nachstehender Art bestimmt werden[2]), wobei auf die ganz besondere Schwierigkeit der Probenahme ausdrücklich hingewiesen sei:

*1. **Bestimmung der Feuchtigkeit.*** 5—10 g der oft sehr hygroskopischen Substanz werden im Messingschälchen bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; da dies selten gelingt, ist das Ergebnis nur ein annäherndes.

*2. **Bestimmung des Zuckergehaltes.*** Nach dem durch Frühling in sehr zweckmäßiger Weise abgeänderten Verfahren von K. Müller[3]) werden 26 g Substanz in einem Kolben mit so viel kaltem Wasser übergossen, daß von diesem, einschließlich des vorher festgestellten Wassergehaltes der Substanz, 200 g vorhanden sind; sobald nach längerem Stehen unter öfterem Umschütteln völlige Lösung und Auslaugung erfolgt ist, filtriert man und polarisiert 50 ccm unter Zugabe von 5 ccm Bleiessig; der berechnete Betrag ist (mit Rücksicht auf die Lösung in 200 ccm) zu verdoppeln. Etwa vorhandene größere Mengen Invertzucker sind gesondert zu ermitteln, wozu man den Extrakt einer geeigneten größeren Menge Substanz mit dem etwa zehnfachen Wasserquantum benützen kann.

Nach Herzfeld läßt sich mit Vorteil auch in nachstehender Weise arbeiten: 26 g der Substanz werden im 200 ccm-Kolben mit Wasser und Bleiessig (mindestens 10 ccm) bei 65—70° 45—50 Minuten digeriert

---

[1]) Jahr- u. Adressenbuch der Zuckerfabriken Österreich-Ungarns 1904/5, S. 78.

[2]) Vergl. auch Österr.-Ungar. Zsch. 1901, S. 673; Landw. Versuchsstationen 1901, Bd. 56, S. 81.

[3]) Landw. Versuchsstationen, Bd. 47, S. 249.

und dann wie üblich weiter behandelt; den, durch das Markvolumen verursachten Fehler darf man für praktische Zwecke meist vernachlässigen, oder man bestimmt ihn durch Auflösen von 26 g Zucker nebst 26 g ausgelaugten Markes zu 200 ccm und korrigiert den Befund mittels der so gefundenen Zahl in sinngemäßer Weise.

Einem von Scheibler aufgestellten Prinzipe gemäß kann man auch das halbe Normalgewicht Substanz zu 100 und zu 200 ccm lösen; aus den beiden Polarisationen a und b ergibt sich das Volum des Unlöslichen zu $x = 100 \frac{a - 2b}{a - b}$, und die Polarisation des halben Normalgewichtes für 100 ccm Lösung zu $P = \frac{(100 - x)\, a}{100}$.

Nimmt man den Durchschnittsgehalt der Melasse an Zucker zu 48 oder 50 Proz. an, so läßt sich annähernd berechnen, wieviel Melasse dem Futtermittel zugesetzt worden ist.

Die Extraktionsverfahren, wie sie zuerst Förster[1]) und Gonnermann[2]) vorschlugen, sind in der Praxis trotz ihnen vielfach zuteil gewordener Verbesserungen nicht beliebt; sie werden als umständlich und zeitraubend, bei manchen Arten Futtermischungen auch als schwer ausführbar und nicht ausreichend bezeichnet.

Ist einem Melassenfutter Leinsamen zugesesetzt, so versagen nach Hissink-Goes[3]) alle bisher empfohlenen Methoden der Zuckerbestimmung; betreffs des in diesem besonderen Falle einzuschlagenden Weges muß jedoch auf die Originalarbeit verwiesen werden.

3. Bestimmung des Fettgehaltes. Aus 5 g bei 80° getrockneter und fein gemahlener Substanz wird zunächst der Zucker auf einem kleinen Filter durch sehr allmähliches Aufgeben von insgesamt etwa 100 ccm kaltem Wasser ausgelaugt; das Filter nebst dem Rückstande trocknet man zuerst vor, sodann bei 95° völlig fertig, zieht in einem geeigneten Extraktionsapparate, z. B. in dem ganz vortrefflichen Frühlingschen[4]), 6—8 Stunden mit wasserfreiem Äther aus und wägt den Extraktionskolben erst leer und später nach vollendeter Extraktion, Verdunstung des Äthers und Trocknung bei 100°.

4. Bestimmung des Stickstoffgehaltes. Diese erfolgt in 5 g Substanz nach der Methode von Kjeldahl. Die gefundenen Prozente Stickstoff, mit 6,25 multipliziert, ergeben den Gehalt an „Protein"; der Handel, der die Angabe dieser Zahl fordert, pflegt hierbei immer noch

---

[1]) Chem.-Ztg. 1899, No. 19.
[2]) Deutsche Zuckerindustrie 1899, S. 448.
[3]) Landw. Versuchsstationen 1904, **60**, 125.
[4]) Zsch. f. angew. Chemie 1900, S. 270.

von der Annahme auszugehen, daß die Proteinstoffe im Durchschnitt 16 Proz. Stickstoff enthalten, und das Resultat ist daher ein rein konventionelles, ganz abgesehen davon, daß bekanntermaßen gerade bei Melassen die „Proteine" nur den kleinsten Teil der stickstoffhaltigen Substanzen bilden. Auf die zuweilen verlangte Bestimmung der einzelnen Formen des Stickstoffes, des sogen. verdaulichen Stickstoffes u. s. f., gemäß den „Beschlüssen"[1]), kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

VIII. Hilfsstoffe.

A. Knochenkohle.

Die Wirkungsweise der Knochenkohle im Betriebe beruht auf ihrer Fähigkeit, gewisse Bestandteile des Nichtzuckers, namentlich Farbstoffe, Alkalien, und Kalksalze aus den Säften zu absorbieren; ist diese Absorptionsfähigkeit erschöpft, so muß die Kohle „wiederbelebt" werden.

Neue Knochenkohle wird nach ihrem Gehalte an Feuchtigkeit, an Kohlenstoff und an in Säuren unlöslichen Bestandteilen (Sand und Ton) bewertet; ersterer soll nicht höher als 7—8 Proz., letzterer nur minimal sein. Fernerhin werden bestimmt: kohlensaures Calcium, schwefelsaures Calcium, Schwefelcalcium und die organischen Stoffe. Knochenkohle des Betriebes wird außerdem auf absorbierten Zucker untersucht, Knochenkohlen-Abfall, der zur Darstellung von Superphosphaten dient, meist nur auf Phosphorsäure.

1. Bestimmung der Feuchtigkeit. 15—20 g der sorgfältig gezogenen Durchschnittsprobe werden in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Trockenglase abgewogen und bei 130—140° bis zum konstanten Gewichte getrocknet.

2. Bestimmung von Kohlenstoff, Sand und Ton. 10 g der feinst gemahlenen Knochenkohle werden in einem Erlenmeyerschen Kolben mit etwas Wasser und 50 ccm reiner Salzsäure versetzt und 15 Minuten gekocht; der Rückstand wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen und bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hierauf verbrennt man das Filter im Platintiegel. Die Gewichtszunahme des Tiegels stellt den Gehalt an Sand und Ton dar; sie ergibt, vom Gewichte des Gesamtrückstandes abgezogen, den Gehalt an Kohlenstoff.

3. Bestimmung des kohlensauren Calciums. Man führt diese Analyse in der Regel indirekt, d. h. in Form einer quantitativen Be-

[1]) Österr.-Ung. Zsch. 1901, S. 673.

stimmung der Kohlensäure, aus, deren Betrag man dann auf kohlensaures Calcium umrechnet.

Die Kohlensäurebestimmung kann mit Hilfe des bekannten Geißlerschen Apparates (aus dem Gewichtsverluste) erfolgen; in den Laboratorien der Zuckerfabriken ist jedoch fast ausschließlich der nebenstehend abgebildete (s. Fig. 81) Scheiblersche Apparat im Gebrauche, der eine schnelle und hinreichend genaue volumetrische Bestimmung der Kohlensäure ermöglicht[1]).

Die Flasche *A* dient zur Entwickelung der Kohlensäure, die aus 1,7 g fein gemahlener Knochenkohle mit Hilfe verdünnter, in dem Guttaperchazylinder *S* befindlicher Salzsäure[2]) ausgetrieben wird. Die Kohlensäure tritt durch den eingeschliffenen, mit Glasansatz versehenen Stopfen und den an dem Ansatze befestigten Kautschukschlauch *r* in eine dünne Gummiblase *K*, die, durch das rechtwinkelige Ansatzrohr r_1 luftdicht mit *r* verbunden, sich in der dreifach tubulierten Flasche *B* befindet. Diese steht durch das Glasrohr *u u* mit der graduierten Meßröhre *C*, durch das mit Gummischlauch und Quetschhahn versehene Röhrchen *q* mit der äußeren Luft in Verbindung. Die in 25 „Scheiblersche Grade" (1 Grad = 4 ccm) und deren Unterabteilungen eingeteilte Meßröhre *C*, kommuniziert durch die untere Verbindung mit der Gasdruck-Kontrollröhre *D*, die ihrerseits am unteren Ende eine durch den Quetschhahn *p* verschließbare Abflußröhre enthält; letztere führt bis auf den Boden des zweihalsigen Wasserbehälters *E*. Mittels Einblasen von Luft durch *v* kann man bei geöffnetem Quetschhahn *p* das in *F* enthaltene Wasser nach *C* und *D* empordrücken, andrerseits kann dieses durch Öffnen von *p* nach *E* abgelassen werden. Alle Teile des Apparates mit Ausnahme von *A* sind durch Metallfassungen an ein Holzstativ befestigt, das außerdem noch einen Thermometer zur Beobachtung der Versuchstemperatur trägt.

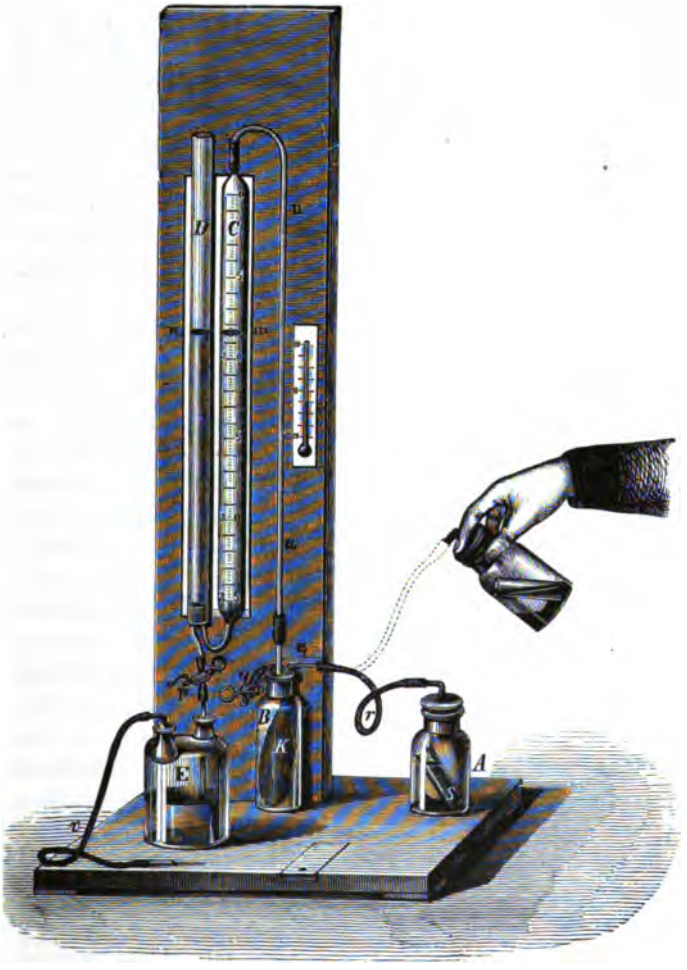
Zur Ausführung der Kohlensäurebestimmung mit Hilfe des eben beschriebenen Apparates bringt man zunächst den Wasserstand in *C* auf den Nullpunkt. Darauf stellt man die Verbindung mit der vollkommen ausgetrockneten Entwicklungsflasche *A* her, in die man die abgewogene Menge (1,7 g) Knochenkohle, sowie das mit der Salzsäure gefüllte Guttaperchagefäß hineingebracht hat. Die durch das Einsetzen des eingeschliffenen (ringsum eingefetteten) Glasstopfens verursachte Niveauverschiebung in *C* und *D* wird durch einmaliges Öffnen des Quetschhahnes *q* ausgeglichen. Man faßt nun *A* vorsichtig mit zwei

[1]) Mindestens ebenso schnell, aber ungleich genauer sind die Bestimmungen nach der Methode von Lunge und Marchlewski, Bd. I, S. 171, bei der auch alle Tabellen wegfallen. Vergl. auch I, 674 ff.

[2]) 2 Vol. konzentrierter Salzsäure und 1 Vol. Wasser.

Fingern der rechten Hand unter Vermeidung von unnötiger Erwärmung durch die Handfläche und bringt durch Neigung des Gefäßes die Salzsäure langsam zum Ausfließen. Die sich entwickelnde Kohlensäure drückt das Wasser in *C* herab und in *D* empor; durch gleichzeitiges

Fig. 81.



Öffnen von *p* mit der linken Hand reguliert man den Wasserstand, während man *A* fortwährend bewegt und schließlich schüttelt, indem man Sorge trägt, daß von der Flüssigkeit in *A* nichts durch *r* nach *B* gelangt. Sobald keine Volumenänderung in *C* mehr eintritt, wird der Wasserstand in *C* und *D* genau eingestellt und nebst der Temperatur

abgelesen. Mittels dieser beiden Zahlen entnimmt man den gesuchten Prozentgehalt an kohlensaurem Calcium direkt einer von Scheibler berechneten Tabelle, die in der jedem Apparate beigegebenen Gebrauchsanweisung abgedruckt ist.

Der normale Gehalt der Knochenkohle an kohlensaurem Calcium beträgt im Mittel 6—7 Proz. Während des Betriebes häufen sich Kalksalze in der Knochenkohle an, und es muß daher zeitweise deren Gehalt an kohlensaurem Calcium auf die normale Menge zurückgeführt werden (durch die „Wiederbelebung"). Die Feststellung derjenigen Menge Salzsäure, die zur Lösung des Kalkes erforderlich ist, kann aus einer ebenfalls von Scheibler berechneten Tabelle entnommen werden.

Hat man z. B. 8,37 Proz. Calciumkarbonat in einer Knochenkohle gefunden, so sind 8,37 — 7,00 = 1,37 Proz. durch Salzsäure zu entfernen, um ein „normales Verhältnis", z. B. von 7 Proz., wieder herzustellen. Bei Anwendung einer Salzsäure vom spez. Gew. 1,17 oder 21° Baumé ergibt sich aus jener Tabelle:

1,0 Tl. $CaCO_3$ = 2,1534 Tl. Salzsäure von 21° Bé.
0,3 - - = 0,6460 - - - 21° -
0,07 - - = 0,1507 - - - 21° -

1,37 Tl. $CaCO_3$ bedürfen also 2,9501 Tl. Salzsäure von 21° Bé., und es müssen demnach 100 kg Knochenkohle, 8,37 Proz. kohlensaures Calcium enthaltend, mit 2,95 kg Salzsäure von 21° Bé. behandelt werden.

4. Bestimmung des schwefelsauren Calciums. 25 g der fein gemahlenen lufttrockenen Knochenkohle werden in einem Erlenmeyerschen Kolben mit Wasser durchfeuchtet und darauf mit 100 ccm reiner Salzsäure versetzt; nach Beendigung der Kohlensäureentwickelung wird 15 Minuten gekocht, der Gesamtinhalt in einen 250 ccm-Kolben gespült, nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt, durchgemischt und durch ein trockenes Filter filtriert. In 200 ccm des Filtrates (= 20 g Knochenkohle) fällt man in bekannter Weise die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum und rechnet sodann die Menge des Baryumsulfates durch Multiplikation mit dem Faktor 0,5828 auf die des Calciumsulfates um.

Das Entgipsen gebrauchter Knochenkohle geschieht durch Auskochen mit Sodalösung; von dieser wird stets ein Überschuß, meistens etwa das Doppelte der berechneten Menge, angewendet.

5. Bestimmung des Schwefelcalciums. 25 g der fein gemahlenen, lufttrockenen Knochenkohle werden mit 0,5—1 g chlorsaurem Kalium versetzt, mit heißem Wasser durchfeuchtet und dann, wie unter 4. angegeben, behandelt. Von der so ermittelten Gesamtmenge des schwefelsauren Baryums wird die unter 4. gefundene Menge abgezogen; der Rest ergibt durch Multiplikation mit dem Faktor 0,3087 die entsprechende Menge Schwefelcalcium.

Ist Schwefelcalcium in größeren Mengen zugegen, was nur ausnahmsweise vorkommen kann, so ist die Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung nach dem Verfahren von Rössing[1]) vorzunehmen.

6. Bestimmung der organischen Stoffe. Die qualitative Prüfung erfolgt durch Kochen mit verdünnter Natron- oder Kalilauge; es darf hierbei keine oder nur eine sehr geringe Braunfärbung der Lauge auftreten. Quantitative Bestimmungen, die übrigens stets nur Vergleichswert besitzen können, führt man nach Drenckmann[2]) am besten durch Titration mit übermangansaurem Kalium aus, etwa in derselben Weise, wie man die organischen Stoffe im Wasser bestimmt.

7. Bestimmung des Zuckergehaltes der gebrauchten Knochenkohle. 100 g der Kohle kocht man 4—5 mal gründlich mit Wasser aus; die wäßrigen Auszüge werden nach Zusatz einiger Tropfen Sodalösung auf ein kleines Volumen eingedampft, in ein 100 ccm-Kölbchen gespült und wie üblich polarisiert. Der mit 0,26 multiplizierte Drehungsbetrag ergibt den Prozentgehalt an Zucker in der feuchten Knochenkohle, der unter gleichzeitiger Ausführung einer Wasserbestimmung auf die trockene Knochenkohle umgerechnet wird[3]).

8. Bestimmung der Phosphorsäure in den Knochenkohlenabfällen. 5 g Substanz werden mit 50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) und 50 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure versetzt und eine halbe Stunde im gelinden Sieden erhalten. Nach dem Erkalten spült man die gesamte Flüssigkeit in einen 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein trockenes Filter. In 50 ccm des Filtrates (= 0,5 g Substanz) bestimmt man die Phosphorsäure nach der bekannten Molybdänmethode. Der Betrag des schließlich erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesiums, mit den Faktoren 0,6376 bezw. 1,3919 multipliziert, ergibt die entsprechenden Mengen Phosphorsäure bezw. dreibasisches Calciumphosphat.

B. Strontianit und strontiumhaltige Fabrikationsprodukte.

Diese Produkte sind bereits unter VII. B. (S. 465) abgehandelt worden.

C. Kalkstein.

Der Kalkstein bildet für die Zuckerfabriken das Rohmaterial für die Gewinnung des zur Scheidung erforderlichen Ätzkalkes (Scheidekalkes), sowie der zur Saturation nötigen Kohlensäure; auf seine mög-

[1]) Zsch. f. analyt. Chemie, Bd. 41, S. 610.

[2]) Vereinszsch. 1880, S. 733.

[3]) Der Scheiblersche oder ein analoger Extraktionsapparat kann ebenfalls zur Auslaugung des Zuckers aus der gebrauchten Kohle angewandt werden.

lichste Reinheit ist daher großes Gewicht zu legen, und Steine, die durch Gips, Ton, Kieselsäure, Alkalien etc. wesentlich verunreinigt sind, sollten in Zuckerfabriken keinesfalls Anwendung finden. Ausführliche Anweisungen über seine Analyse finden sich Bd. I, S. 490 und 673 ff.[1]).

D. Scheidekalk (gebrannter Kalk).

Aus der Untersuchung des zur Darstellung des Scheidekalkes benutzten Kalksteines läßt sich die Zusammensetzung des Scheidekalkes mit genügender Sicherheit ersehen. Ist eine Analyse geboten, so verfährt man wie bei Kalkstein, wozu jedoch dann noch die Bestimmung des Ätzkalkes kommt, wie sie Bd. I, S. 491 und 685 beschrieben ist[2]). Die letztere genügt für sich allein in den meisten Fällen; im Betriebe wird sogar meist nur mittels des Aräometers der Gehalt an Kalkmilch gemäß der Tabelle von Blattner (Bd. I, S. 492) festgestellt.

Einen sehr sinnreichen Apparat zur Ermittelung des ablöschbaren Ätzkalkes im gebrannten Kalk auf kalorimetrischem Wege hat Stiepel konstruiert[3]). Vergl. Bd. I, S. 491 u. 686.

E. Wasser.

Für den Betrieb der Zuckerfabriken ist das Wasser um so geeigneter, je weniger gelöste Stoffe es enthält, da diese in den Dampfkesseln zur Kesselsteinbildung führen können und auch stets eine Verschlechterung der Säfte bewirken. Die Analyse des Wassers ist Bd. I, S. 768 ff., diejenige für technische Zwecke I, S. 837 ff. beschrieben.

F. Soda, Ätznatron, Salzsäure, Schwefelsäure.

Hierüber sind die Spezialabschnitte im ersten Bande dieses Werkes zu vergleichen.

G. Saturationsgas; Kesselgase.

1. Saturationsgas.

Die Untersuchung des durch Brennen des Kalksteins oder des Strontianits erzeugten Saturationsgases beschränkt sich im allgemeinen auf den seinen Wirkungswert bedingenden Kohlensäuregehalt, den man schnell und hinreichend genau mit Hilfe der Stammerschen Röhre (s. Fig. 82) ermittelt. Zur Entnahme des Gases dient ein an der Rohr-

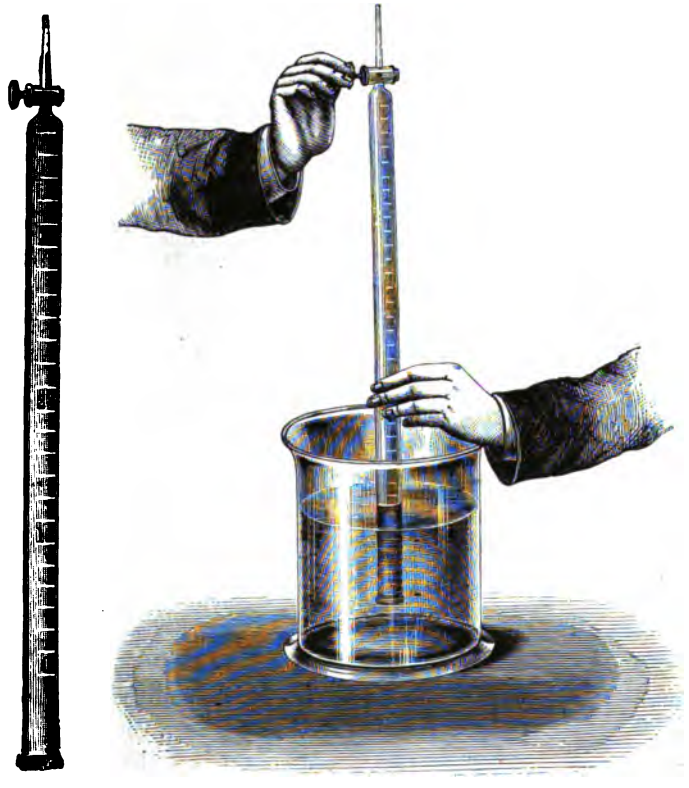
[1]) Über die Bestimmung der Magnesia s. Herzfeld (Vereinszsch. 1896, S. 204).

[2]) Über eine rasche Bestimmung des Kalkgehaltes s. Herzfeld (Vereinszsch. 1896, S. 501).

[3]) Vereinszsch. 1901, S. 897.

leitung zwischen der Pumpe und den Saturationsgefäßen angebrachter Probehahn, der durch einen Gummischlauch mit der Spitze der Röhre verbunden wird. Man läßt das Gas einige Zeit durch die in Wasser eingestellte Röhre streichen, bis alle Luft vollständig verdrängt ist, schließt hierauf den Glashahn der Röhre und entfernt den Gummischlauch. Nach dem Einstellen auf den Nullpunkt bringt man von

Fig. 82.



unten, am besten mittels eines Gummifingers, rasch ein Stückchen Kalihydrat in die Röhre, verschließt diese mit dem Daumen und schüttelt kräftig um. Beim abermaligen Einstellen der Röhre in das Wasser tritt dieses an die Stelle der absorbierten Kohlensäure, und die Volumverminderung ergibt ohne weiteres den prozentischen Gehalt des untersuchten Gases.

Will man aus bestimmten Gründen andere Bestandteile des Saturationsgases ermitteln, vor allem einen etwa zu hohen Sauerstoffgehalt,

der entweder von zu großer Luftzufuhr zum Kalkofen oder von Undichtigkeiten im Saugstrange herrühren kann, so muß man das Gas aus der betreffenden Zone des Kalkofens oder aus den entsprechenden Stellen des Saugstranges mittels eines kräftigen Aspirators ansaugen. Zu diesen Untersuchungen bedient man sich am besten der Hempelschen Büretten und Absorptionspipetten (Bd. I, S. 227 ff. und II, S. 563 ff.). Bezüglich aller hierher gehörenden Einzelheiten sei auf das vortreffliche Spezialwerk von J. Seyffart[1]) hingewiesen.

Auf Vorhandensein vor schwefliger Säure im Saturationsgase prüft man qualitativ meist nur in der Weise, daß man das Gas durch eine verdünnte Jodstärkelösung oder durch eine verdünnte, mit einer kleinen Menge chlorsauren Kaliums versetzte Indigolösung hindurchströmen läßt. Bei Anwesenheit von schwefliger Säure werden beide Flüssigkeiten allmählich entfärbt[2]).

Schwefelwasserstoff, der natürlich nur bei Abwesenheit von schwefliger Säure vorhanden sein kann, gibt sich durch den Geruch oder durch Braunfärbung eines mit Bleilösung getränkten Papierstreifens zu erkennen.

Wird mit schwefliger Säure saturiert, so unterbleibt in jenen Fabriken, die sich verflüssigter Säure bedienen, in der Regel jede Analyse des Gases; anderenfalls begnügt man sich meist mit einer Bestimmung in der Stammerschen Röhre, die jedoch schon der großen Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser wegen notwendig ungenau ausfallen muß und bestenfalls Vergleichswerte liefert.

2. Kesselgase.

Vergl. über deren Analyse und die Beurteilung der Resultate Bd. I, S. 214 ff. und 242 ff.

Es sei auch auf diejenigen Apparate hingewiesen, die den jeweiligen Kohlensäuregehalt der Gase vermittelst eines Zeigers an einer empirisch graduierten Skala kontinuierlich anzeigen. Hierher gehören u. a. die Luxsche Gaswage, das Dasymeter von Siegert und Dürr, das Ökonometer von Arndt[3]), der Apparat von Schultze[4]); diejenigen Vorrichtungen, die sich unmittelbar in die Leitungen einschalten lassen, sind jenen vorzuziehen, die auf Ansammlung und spätere Analyse größerer Gasproben hinzielen.

---

[1]) Dr. J. Seyffart, Kesselhaus- und Kalkofenkontrolle. 2. Aufl., 1904, Schallehn und Wollbrück.

[2]) Genauere Angaben über die Bestimmung der schwefligen Säure finden sich auch in den Arbeiten von Buisson, Bull. Ass. Chim., Bd. 15, S. 146 und Bd. 17, S. 640.

[3]) Vergl. Seyffart, a. a. O.

[4]) Vereinszsch. 1904, S. 914.

H. Brenn- und Heizstoffe.

Hinsichtlich der vollständigen Untersuchung der genannten Materialien und der hier besonders wichtigen Vorschriften für richtige Probenahme sind die Spezialabschnitte im ersten Bande dieses Werkes (Bd. I, S. 244 ff.) zu vergleichen. Für die Praxis des Zuckerfabrikbetriebes kommen meist nur vergleichende Bestimmungen der Feuchtigkeit, der Asche (I, S. 245 u. 428), sowie des Schwefelgehaltes (I, S. 248 u. 428) in Betracht.

IX. Produkte der Rohrzuckerindustrie.

Die Untersuchungsmethoden für die Ausgangsmaterialien und Produkte der Rohrzuckerindustrie sind noch außerordentlich weniger weit ausgebildet, als die in der Rübenzuckerfabrikation üblichen. Es fehlt zwar auch über diesen Gegenstand nicht an zahlreichen Arbeiten (die naturgemäß zumeist in fremdländischen Fachzeitschriften veröffentlicht wurden); die Meinungen über die wissenschaftliche Richtigkeit und praktische Brauchbarkeit vieler der vorgeschlagenen Methoden sind aber durchaus nicht genügend geklärt. Einheitliche, allgemein anerkannte Untersuchungsverfahren lassen sich daher noch nicht aufstellen, und sehr oft handelt es sich nur um Übertragungen der für die Produkte der Rübenzuckerindustrie ausgearbeiteten Methoden, wobei es aber zweifelhaft ist und bleibt, mit welchem Grade von Sicherheit sie auf Erzeugnisse der Rohrzuckerindustrie angewandt werden können. Die hier zu gebende Darstellung muß sich demnach darauf beschränken, nur einige besondere Arbeitsweisen, die als gut und brauchbar empfohlen werden, kurz zu besprechen und auf die Schwierigkeiten hinzuweisen, die sich auch bei ihnen der Erzielung sicherer Resultate noch entgegenstellen.

Vorausgeschickt sei gleich an dieser Stelle, daß bei allen in tropischen Gegenden auszuführenden polarimetrischen Bestimmungen der Einfluß der Temperatur zu berücksichtigen ist. Die aus Europa bezogenen, daselbst bei 20° C. mit Normalquarzplatten eingestellten Polarimeter ergeben nämlich, wie Prinsen-Geerligs zeigte[1]), im tropischen Klima bei 30° C. zwar noch richtige Ablesungen für diese Quarzplatten, aber nicht mehr für die äquivalente Normalmenge Zucker: statt + 100° findet man für diese nur + 99,7°, es besteht also für ± 1° C. eine Differenz von ± 0,03°. Zur Korrektur empfiehlt es sich, da eine Abänderung der optischen Einrichtung umständlich und kostspielig wäre, die Beobachtungsröhren zu verlängern und statt der üblichen von 100, 200 und 400 mm solche von 100,25,

[1]) Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas 1903, Bd. 11, S. 722.

200,50 und 401 mm Länge anzuwenden. Will man eine rechnerische Korrektur vornehmen[1]), so gilt, falls Zucker, Wasser und Lösung die Temperatur t aufweisen, die entsprechend abgeänderte Schönrocksche Formel $s_{20} = s_t + s_t\ 0{,}000318\ (t - 20)$, oder, wenn Polarimeter und Kölbchen bei 17,5° justiert sein sollten, die Formel

$$s_{17,5} = s_t + s_t\ 0{,}00032\ (t - 17{,}5).$$

1. Das Zuckerrohr[2]).

Ein gutes Durchschnittsmuster vom Felde zu ziehen, wie das in der Praxis häufig verlangt wird, ist außerordentlich schwierig, ja eigentlich kaum möglich, denn selbst um nur vergleichbare Resultate zu ergeben, müßten die einzelnen Proben wenigstens annähernd richtige Mittel der Rohrqualitäten jedes Feldes darstellen. Am meisten empfiehlt es sich noch, jeder Parzelle der Versuchsfläche mindestens dreißig Stück Zuckerrohr zu entnehmen, indem man beiden Diagonalen entlang vorgeht; die einzelnen Rohre werden dann der gesamten Länge nach in zwei Hälften und diese in je vier Teile geteilt, worauf man vom ersten Rohre das erste und dritte Stück, vom zweiten Rohre das zweite und vierte Stück auswählt u. s. f. Diejenige Probe, die schließlich zerkleinert wird, soll mindestens 8—10 kg wiegen.

Auch bei der Probenahme aus Waggon- und Schiffsladungen, die am besten während des Entladens geschieht, wird man selbst bei peinlichster Sorgfalt kaum auf wirklich zutreffende und untereinander übereinstimmende Ergebnisse rechnen dürfen.

Betreffs der Untersuchung des Rohres ist zu beachten, daß es bestimmte Teile des Rohres, die den „mittleren Zuckergehalt" enthalten, nicht gibt; der Gehalt an Zucker und auch an Invertzucker variiert vielmehr je nach der Stellung der Glieder am Rohrstengel und nach deren anatomischen Eigenschaften.

Was die direkte Bestimmung des Zuckergehaltes im Rohre anlangt, so ist von den alkoholischen Methoden nur die Extraktion empfehlenswert, wird jedoch (obwohl sie eine gleichzeitige Bestimmung der Holzfasertrockensubstanz ermöglicht) nur selten angewandt; unbrauchbar ist die Stammersche Alkoholbreipolarisation, da es bisher nicht gelungen ist, aus Rohr den erforderlichen feinen Brei herzustellen. Die warme alkoholische Digestion gibt ebenfalls keine genügend zuverlässigen Resultate. Bei allen Verfahren, die ein längeres Erwärmen des oft stark sauren Saftes erfordern, empfiehlt es sich, nach Krüger

[1]) Archiv für Zuckerindustrie 1904, Bd. 12, S. 832.

[2]) Vergl. Pellet, Études sur la canne à sucre. Nancy 1898. — Krüger, Das Zuckerrohr und seine Kultur. Magdeburg und Wien 1899; bes. S. 167 ff.

Calcium- oder Magnesiumkarbonat zuzusetzen, um nachträgliche Einwirkungen der freien Säure auf den Rohrzucker auszuschließen.

Eine Methode und einen Apparat zur direkten Zuckerbestimmung durch systematisches Auslaugen mittels heißen Wassers hat Zamaron[1]) beschrieben. Die Rohrstücke werden zunächst auf einer besonderen Maschine[2]) (coupe-cannes) zu feinen Schnitzelchen zerkleinert, die man in einem eisernen Mörser zu Pülpe zerstößt. Man bringt sodann 100 g der gut gemischten, womöglich ganz frisch bereiteten Pülpe in den siebartig durchlöcherten Metallkorb des Apparates, stellt diesen in den unten mit einem Ablaßhahne versehenen Behälter ein, gießt auf die Pülpe 200 ccm siedendes Wasser, erhält 10—12 Minuten im Sieden und läßt den wäßrigen Auszug durch den Ablaßhahn in einen Literkolben ab, in den man 10—15 ccm Bleiessig[3]) von 28° Baumé gebracht hat. Dasselbe Verfahren wiederholt man nun nochmals erst mit 200 ccm und dann mit 150 ccm Wasser und laugt auf diese Weise etwa sechsmal aus, so daß sich schließlich im Literkolben 960 ccm Flüssigkeit ansammeln. Nun kühlt man ab, füllt bis zur Marke auf, mischt, filtriert und polarisiert im 400 mm-Rohre; bei Anwendung des von Schmidt und Haensch konstruierten Polarisationsapparates ergeben die abgelesenen Grade, mit 1,3 multipliziert, den prozentischen Zuckergehalt des Rohres. Den im Metallkorbe verbliebenen Rückstand kann man mittels eines dem Apparate beigegebenen Stempels stark auspressen und in dem Korbe selbst bei 100—110° trocknen, wodurch sich (in annähernder Weise!) die Menge der in 100 g Rohr enthaltenen Holzfaser-Trockensubstanz ergibt.

Die heiße wäßrige Digestion Pellets wird nach dessen Angaben[4]), wie folgt, ausgeführt:

Man wägt das einfache, doppelte oder dreifache Normalgewicht des zerkleinerten Rohres ab, bringt die Substanz in einen 100, 200, bezw. 300 ccm-Kolben, fügt 10, 20 bezw. 30 ccm Bleiessig[5]) und dann Wasser bis zur Marke hinzu; eine kleine durchlöcherte Bleischeibe, unter das Flüssigkeitsniveau des Kölbchens gebracht, verhindert, daß lufterfüllte Faserteile an die Oberfläche der Flüssigkeit gelangen. Hierauf erhitzt man eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade unter öfterem Umschütteln, läßt erkalten, füllt nach Entfernung der Bleischeibe auf und polarisiert

[1]) Bull. Ass. Chim. Bd. 15, S. 74. Vergl. Pellet, Études sur la canne à sucre, S. 75 ff.

[2]) Dupont, Bull. Ass. Chim. Bd. 13, S. 292.

[3]) Über den Ersatz des basischen Bleiessigs durch neutrales Bleiacetat s. weiter unten.

[4]) Pellet, Études sur la canne à sucre, S. 87.

[5]) Vergl. die Fußnote auf S. 392.

schließlich das Filtrat im 200 mm-Rohr; das Ergebnis wird bei Anwendung von 26 g Material und bei Gebrauch des 100 ccm-Kolbens mit $\frac{100 - 2{,}6}{100} = 0{,}974$ multipliziert und ergibt dann den Zuckergehalt des Rohres in Prozenten. Am besten führt man nebeneinander zwei bis drei derartige Bestimmungen aus und nimmt deren Mittel.

Die Bestimmung der Trockensubstanz des Zuckerrohres kann in derselben Weise wie bei der Zuckerrübe (s. S. 399) mittels 10 g Substanz geschehen, gibt aber (wegen der Langsamkeit und Schwierigkeit, mit der das Wasser vollständig entweicht, und wegen beginnender Zersetzungen) nur sehr ungefähre Resultate und gestattet daher auch keine zutreffenden Schlüsse auf den Saftgehalt.

Vielfach ersetzt man, wie Krüger[1]) erwähnt, in der Praxis die Bestimmung des Zuckergehaltes im Zuckerrohre durch eine Berechnung aus dem Zuckergehalte des ausgepreßten Saftes, indem man ansetzt: $\frac{\text{Zucker im Preßsafte} \times \text{Saftgehalt}}{100} = \text{Zucker des Rohres}$. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind natürlich in hohem Maße unzuverlässig, da der ausgepreßte Teil des Saftes auch hier eine ganz andere Zusammensetzung zeigt wie der Gesamtsaft, ein bestimmtes Verhältnis beider Zusammensetzungen nicht besteht, und außerdem die Quantität und Qualität der gewogenen Saftmenge von der Art der Zerkleinerung, von der Höhe und Dauer des Druckes beim Pressen und von der Stellung und anatomischen Beschaffenheit der betreffenden Rohrglieder abhängt. Bei Anwendung dieser Preßsaftmethode muß man daher, um wenigstens einigermaßen vergleichbare Zahlen zu erhalten, stets unter ganz genau gleichbleibenden Verhältnissen arbeiten und namentlich in stets gleicher Weise abpressen; empfohlen wird für derlei Bestimmungen eine von Fontaine[2]) beschriebene Walzenmühle.

Zur Untersuchung von ausgepreßtem Zuckerrohre (Ampas) — bei dem die Probenahme sehr schwierig ist — finden die beschriebenen Methoden (besonders das Auslaugen oder Auskochen mit heißem Wasser und einigen ccm Bleiessig) meistens ebenfalls Anwendung.

2. Fabrikationsprodukte.

Alle Fabrikationsprodukte sollen in möglichst frischem Zustande, also wenn tunlich sogleich nach der Probenahme, analysiert werden, da der Invertzucker und der leicht zersetzliche orga-

[1]) Zuckerindustrie-Kalender 1899; s. auch Pellet, Sucrerie indigène et coloniale 1899, Bd. 53, S. 170.

[2]) Bull. Ass. Chim. Bd. 13, S. 291.

nische Nichtzucker sie sehr veränderlich machen, namentlich wenn sie stark sauer reagieren; dies gilt besonders auch für fertige Rohrzucker, die infolge der Acidität oft schon nach ziemlich kurzer Zeit starke Polarisationsrückgänge aufweisen, die teils durch die Säure selbst bedingt sind, teils (jedoch anscheinend in geringerem Grade) durch Mikroorganismen verursacht werden. Die Probenahme von solchen Produkten und namentlich von Rohzucker ist eine äußerst schwierige.

Können Säfte oder Sirupe nicht sofort untersucht werden, so sind konservierende Zusätze unentbehrlich; gut bewährt haben sich auch hier Pastillen von Sublimat (0,01 g auf 100 ccm), doch kann über die erforderliche Höhe des Zusatzes und über die Dauer der Haltbarkeit nur die Erfahrung entscheiden. Bleiessig ist nach Pellet[1]) unter allen Umständen zu vermeiden (s. unten) bezw. durch Bleiacetat (neutrales) zu ersetzen.

Die übliche Polarisation der Rohrzuckerprodukte ergibt, auch wenn (was durchaus nötig ist!) den Einflüssen der Temperatur in der S. 481 erwähnten Weise Rechnung getragen wird, häufig Zahlen für die Zuckergehalte und die Reinheiten, die mit den Betriebsverhältnissen gänzlich unvereinbar sind. Diese Unregelmäßigkeiten werden nach Prinsen-Geerligs größtenteils durch die Art der Klärung mit basischem Bleiessig[2]) bedingt, da dieser aus unreinen und namentlich aus salzhaltigen Lösungen die Fruktose des vorhandenen Invertzuckers in den Bleiniederschlag mit niederreißt. Während vom Traubenzucker nur relativ geringe Mengen in diesen mit eingehen, kann die ausgefällte Fruktose unter Umständen bis 23 Proz. (nach Pellet bei längerer Einwirkungsdauer und höherer Temperatur sogar 40—80, ja binnen fünf Stunden bei 50° C. sogar 100 Proz.) der Gesamtmenge betragen, wodurch natürlich die Polarisationen sehr bedeutend erhöht scheinen. Bei Mühlensäften und Dünnsäften, die meist ziemlich sauer und dabei salzarm sind, tritt diese Erscheinung weniger deutlich hervor, in steigendem Maße jedoch bei Kochklären, Sirupen, Nachprodukten und Melassen, die infolge ihrer dunklen Farbe ohnehin auch einen starken Bleiessigzusatz erfordern. Wünschenswert wäre es daher jedenfalls, den basischen Bleiessig ganz zu verwerfen und als Entfärbungs- und Klärmittel ausschließlich neutrales Bleiacetat anzuwenden, wie dies auch Pellet als allein richtig und unbedingt empfehlenswert befunden hat[3]).

[1]) Bull. Ass. Chim. Bd. 17, S. 52; s. aber Maxwell, Chem.-Ztg. 1905, Ref. S. 87.

[2]) Prinsen-Geerligs, Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas 6, 914; siehe auch 6, Beilage 272.

[3]) Journal des fabricants de sucre 1899, Bd. 40, No. 15; Bull. Ass. Chim. Bd. 16, S. 1007 und S. 1147; ebd. Bd. 22, S. 744; Sucrerie indigène 1904, Bd. 64, S. 67.

In der Praxis stößt dieser Ersatz aber noch auf mancherlei Schwierigkeiten und in der Regel wird der basische Bleiessig als ganz unentbehrlich bezeichnet, umsomehr, als Bleinitrat meist mindestens nicht besser wirkt, neutrales Acetat oder Knochenkohle nicht ausreichend entfärbt, und Zinkstaub von ungenügendem und unsicherem Erfolge ist. Um wenigstens stets vergleichbare Resultate zu erhalten, empfiehlt Prinsen-Geerligs, man möge das für die Produkte jeder Fabrik zuzusetzende Maximum an Bleiessig, das deren Melasse zur Polarisation genügend entfärbt, feststellen, dann aber diese nämliche Menge auch bei allen anderen Untersuchungen benützen; jedenfalls müssen aber sämtliche überhaupt vorkommenden Analysen in genau gleichbleibender Weise ausgeführt werden. Pellet rät hingegen, falls das neutrale Acetat oder der mit Essigsäure neutralisierte und gegen empfindliches Lackmuspapier neutral reagierende Bleiessig (in 30-proz. Lösung) nicht genügend entfärbt, entweder in kürzeren Röhren und mittels helleren Lichtes (elektrisches Licht, Acetylenlicht) zu polarisieren oder weitere entfärbende Hilfsmittel, am besten eine kalte Lösung schwefliger Säure, oder frischbereitetes Chlorwasser[1]), oder Natriumhypochlorit, oder Chlorkalk und etwas neutrales Bleiacetat anzuwenden (nicht aber basisches Bleinitrat oder Knochenkohle, die fast stets ein Absorptionsvermögen für die Zuckerarten besitzt). Die schweflige Säure bietet noch den Vorteil, gleichzeitig Reste vorhandenen Bleies gänzlich niederzuschlagen, und ist hierzu geeigneter als selbst die besten der anderen zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Mittel, z. B. das Natriumoxalat.

Da die direkte Polarisation der Kolonialprodukte, selbst wenn durch Ersatz des Bleiessigs durch neutrales Acetat die Ausfällung reduzierenden Zuckers und sonstiger reduzierender Stoffe, sowie die Veränderung des Drehungsvermögens der reduzierenden Zucker vermieden wird, doch niemals richtige Resultate geben kann, so haben Pellet (a. a. O.) und Tervooren[2]) vorgeschlagen, alle Produkte, die reduzierenden Zucker enthalten, ausschließlich mittels der Inversionsmethode zu untersuchen; ob sich die Praxis diesen Vorschlag aneignen wird, erscheint jedoch noch fraglich, denn obwohl er gegenüber den üblichen Methoden zweifellos einen großen Fortschritt bedeutet, so bietet er doch der Ausführung durch die in vielen tropischen Ländern allein zu Gebote stehenden Hilfskräfte außerordentliche Schwierigkeiten dar; auch kann in wissenschaftlicher Hinsicht eingewandt werden, daß der reduzierende Zucker der Kolonialprodukte fast niemals einheitlicher Natur ist und deshalb eigentlich die Anwendung keiner der

[1]) Vorschrift z. Bereitung nach Zamaron, Bull. Ass. Chim., **17**, 52.
[2]) Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas **1904**, **12**, 321.

optischen oder chemischen nur für bestimmte Individuen gültigen Konstanten völlig gerechtfertigt erscheint.

Was die Bestimmung des Reinheitsquotienten (s. S. 433) anlangt, so wird von Pellet[1]) und ebenso von Prinsen-Geerligs[2]) darauf hingewiesen, daß bei Rohrzuckersirupen die Unterschiede zwischen den Graden Brix und der wirklichen Trockensubstanz erheblich größer zu sein pflegen als bei Rübenzuckersirupen, indem die Differenzen, die bei konstanter Arbeitsweise einer bestimmten Fabrik allerdings auch ziemlich konstant zu bleiben pflegen, bei Klären und Sirupen ersten Produktes 1—2 Proz., bei jenen des zweiten Produktes 4—5 Proz., bei den Melassen aber 7—9 Proz. betragen können. Wenn sich nun auch diese Unterschiede durch stets genau gleichmäßige Ausführung der Analysen (in gleicher Verdünnung, bei gleicher Temperatur bezw. unter Anbringung einer Temperaturkorrektion u. s. f.) bis zu gewissem Grade ausgleichen lassen, so tut man nach Pellet doch besser, sobald es sich um die Erlangung zuverlässiger Resultate handelt, ganz auf die Spindelung (zu der vielfach Brixspindeln mit einer Normaltemperatur von 27,5° C. im Gebrauche stehen)[3]) zu verzichten und eine Wasserbestimmung vorzunehmen; der Quotient wäre dann aus dem Ergebnisse der Inversionspolarisation und dem Resultate der Wasserbestimmung zu berechnen. Aber auch die Wasserbestimmung in Produkten der Rohrzuckerindustrie unterliegt außerordentlichen Schwierigkeiten[4]). Begründet sind diese einerseits in der Anwesenheit des Invertzuckers und besonders der Fruktose, die sich schon bei 95° zu zersetzen beginnt, andrerseits in der Natur des organischen Nichtzuckers, der teils selbst sehr zersetzlich ist, teils auch schon bei der üblichen Trocknungstemperatur stetig neue Säuremengen erzeugt, die ihrerseits immer weiteren Rohrzucker invertieren. Pellet empfiehlt deshalb, erst die mit Ammoniak neutralisierten Massen zur Trocknung zu bringen und diese mittels Bimssteinzusatz und höchstens bei 102—103° zu bewirken, wobei jedoch Melassen auch nach 5—5½ Stunden immer noch Differenzen von 1—2 mg ergeben. Nach Krüger[5]) sollten Zuckerrohrprodukte, besonders aber Zuckerrohrsäfte, jedenfalls nicht oberhalb einer Temperatur von 90° C. getrocknet werden und auch dies womöglich nur mit Hilfe von Filtertrocknern mit Filtrierpapierrollen, deren große Oberflächen

---

[1]) Bull. Ass. Chim., **13**, 836; **16**, 1146.

[2]) Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas 1902, **10**, 1093.

[3]) Krüger l. c.

[4]) Gunning, Die Bestimmung des Wassers in den Rohrzuckern. Vereinszsch. 1894, S. 927.

[5]) a. a. O.

eine gewogene Menge Saft leicht aufzunehmen und das Wasser rasch abzugeben geeignet sind.

Trocknen in der Luftleere wird auch hierbei wohl nicht zu umgehen sein, wenn man genauere Resultate erreichen will; für die große Praxis ist aber die Anwendung von Luftleere meist schon zu kompliziert, und es haben deshalb einschlägige Verfahren, wie die von Drenckmann, von Thorne und Jeffers[1]) u. s. f., keine Anwendung gefunden.

Prinsen-Geerligs empfiehlt[2]) auf Grund seiner umfassenden Erfahrungen, bessere Rohrzucker, etwa von 95 Pol. an, 2—3 Stunden bei 103—107° zu trocknen, wobei 5 g Substanz genügen; von geringwertigeren Zuckern, Sirupen, Füllmassen u. dergl. löst man 3 g in möglichst wenig heißem Wasser, läßt die Lösung durch 2 Filtrierpapierrollen von je 1 m Länge und 1 cm Höhe aufsaugen und trocknet 4 Stunden bei 105°.

Zur raschen Bestimmung der scheinbaren Reinheit des (stets nur in klarem und luftfreiem Zustande zu untersuchenden) Rohsaftes hat Weinberg ein Verfahren angegeben[3]), das, wie folgt, auszuführen ist: 1. Aus der abgelesenen Polarisation und den mit einer bei 17,5° geeichten Spindel bestimmten unkorrigierten Brixgraden ergibt die Schmitzsche Tafel (s. oben S. 426) die Prozente Saccharose; 2. Aus diesen und aus den mit einer bei 17,5° geeichten Spindel bestimmten und der Temperatur entsprechend korrigierten Brixgraden berechnet man die Saftreinheit. Bedient man sich einer bei 27,5° C. geeichten Spindel, so hat man die Temperaturkorrektion bei 1. abzuziehen, bei 2. aber hinzuzuzählen; die jedesmalige Rechnung wird durch eine spezielle Tabelle überflüssig gemacht, aus der man die Quotienten unmittelbar ablesen kann.

Was die Bestimmung des reduzierenden Zuckers betrifft, so erwähnt Krüger eine praktisch vielfach übliche, wenngleich wenig genaue Methode, die darin besteht, daß 5 ccm zuvor verdünnte Fehlingsche Lösung mit dem mittels Bleiessig geklärten und verdünnten Rohrsafte bis zur Entfärbung, unter den bei Invertzuckerbestimmungen zu beobachtenden Maßregeln, titriert werden. Man stellt hierbei also fest, wieviel Saft jedesmal erforderlich ist, um 5 ccm Fehlingsche Lösung gerade zu entfärben. Da 1 ccm Fehlingscher Lösung 2,5 mg Invertzucker entspricht, so läßt sich aus dem Ergebnisse der Titration leicht der Invertzuckergehalt des Saftes annähernd berechnen.

---

[1]) Sucrerie Belge 1898, S. 499; diese Autoren trocknen bei 50—80 mm Luftleere, im Kohlensäurestrome, und in durch Alkoholdampf auf 65—70° erwärmten Röhrchen.

[2]) Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas 1902, Bd. 10, S. 1089.

[3]) Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas 1900, Bd. 8, 248. — Quotienten-Tabellen von Volkmann und Maronier, s. Krüger l. c.

Tervooren[1]) leitet die Zusammensetzung auch sehr invertzuckerreicher Produkte mit Hilfe zweier Bestimmungen ab: 1. 13 g Substanz löst man im 100 ccm-Kölbchen, klärt mit 15 ccm Bleiessig, polarisiert das Filtrat wie üblich und verdoppelt das Resultat; 2. 6 g Substanz löst man im 250 ccm-Kolben, klärt mit 15 ccm Bleiessig, füllt auf und filtriert; 50 ccm des Filtrates bringt man in ein 100 ccm-Kölbchen, fällt Blei- und Kalkverbindungen mit 4 ccm Strieglerscher Natriumoxalatlösung[2]), füllt auf und filtriert; 50 ccm des Filtrates, 0,6 g Substanz enthaltend, kocht man 2 Minuten mit Fehlingscher Lösung und bestimmt wie gewöhnlich das metallische Kupfer. Aller weiteren Berechnung überhebt eine Tabelle, die auf Grund der Polarisationen (zwischen 10 und 60 liegend) und der Kupfergewichte (zwischen 100 und 400 mg liegend) den Gehalt an reduzierenden Stoffen direkt abzulesen gestattet. Das Verfahren liefert natürlich (ganz abgesehen von der nach Pellet[3]) unbedingt verwerflichen Klärung mit Bleiessig) bestenfalls nur Vergleichswerte, die aber für viele praktische Zwecke genügend erscheinen.

Eine genauere Methode der Invertzuckerbestimmung in Kolonialprodukten, die auch auf das Reduktionsvermögen des Rohrzuckers in Gegenwart von Invertzucker Rücksicht nimmt, hat Winter[4]) ausgearbeitet. Nach dieser kommen auf je 50 ccm Fehlingscher Lösung stets gleich große Mengen Rohrzucker in gleichbleibender Verdünnung zur Wirkung; um eine solche zu erreichen, ist natürlich eine vorherige Polarisation erforderlich (s. Tabelle X).

50 ccm Fehlingscher Lösung werden mit 50 ccm des verdünnten Saftes 2 Minuten gekocht, worauf man das ausgefällte Kupferoxydul abfiltriert, auswäscht und, eventuell unter Beihilfe von chlorsaurem Kali, in titrierter Salzsäure löst. Den Überschuß der Salzsäure titriert man mit Natronlauge zurück, und aus jener Menge Natronhydrat, die der zur Lösung des Kupferoxydules erforderlichen Menge Salzsäure äquivalent ist, kann man (nach Tabelle X) G′ ermitteln, dessen Wert, mit dem entsprechenden Faktor der Tabelle IX multipliziert, die Prozente des im Safte vorhandenen Invertzuckers ergibt. — Den Ausdruck $\frac{\text{Invertzucker} \times 100}{\text{Rohrzucker}}$ pflegt man auch als Invertzucker-Koeffizienten zu bezeichnen und betrachtet ihn als einen wichtigen Vergleichswert für die Beschaffenheit der verschiedenen Produkte.

---

[1]) Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas 1902, Bd. 10, S. 897.
[2]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, S. 607.
[3]) Sucrerie indigène 1904, Bd. 64, S. 67.
[4]) S. bei Krüger a. a. O.

Tab. X[1]).

Tabelle zur Ermittelung der zu verwendenden Saftmenge und der in Anwendung kommenden Faktoren bei der Bestimmung des reduzierenden Zuckers in Rohrzuckersäften (nach Winter).

Anm.: H Gramm Saft sind nach Zusatz von Bleiessig zu 200 ccm zu verdünnen; 150 ccm des Filtrates werden mit schwefelsaurem Natron versetzt und zu 200 ccm aufgefüllt, filtriert und 50 ccm des letzteren Filtrates mit 50 ccm Fehlingscher Lösung 2 Min. gekocht. P = Polarisation des ursprünglichen Saftes; F × G' (s. Tab. XI) = Proz. Glykose.

H	P	F	H	P	F	H	P	F
80·00	10·0	6·67	57·14	14·0	9·33	44·44	18·0	12·00
79·21	1	73	56·74	1	40	44·20	1	07
78·43	2	80	56·34	2	47	43·96	2	13
77·67	3	87	55·94	3	53	43·72	3	20
76·92	4	93	55·55	4	60	43·48	4	27
76·19	5	7·00	55·17	5	67	43·24	5	33
75·47	6	07	54·79	6	73	43·01	6	40
74·77	7	13	54·42	7	80	42·78	7	47
74·07	8	20	54·05	8	87	42·55	8	53
73·39	9	27	53·69	9	93	42·33	9	60
72·72	11·0	7·33	53·33	15·0	10·00	42·11	19·0	12·67
72·07	1	40	52·98	1	07	41·89	1	73
71·43	2	47	52·63	2	13	41·67	2	80
70·80	3	53	52·29	3	20	41·45	3	87
70·18	4	60	51·95	4	27	41·24	4	93
69·57	5	67	51·61	5	33	41·03	5	13·00
68·97	6	73	51·28	6	40	40·82	6	07
68·38	7	80	50·95	7	47	40·61	7	13
67·80	8	87	50·63	8	53	40·40	8	20
67·23	9	93	50·31	9	60	40·20	9	27
66·67	12·0	8·00	50·00	16·0	10·67	40·00	20·0	13·33
66·12	1	07	49·69	1	73	39·80	1	40
65·57	2	13	49·38	2	80	39·60	2	47
65·04	3	20	49·08	3	87	39·41	3	53
64·52	4	27	48·78	4	93	39·22	4	60
64·00	5	33	48·48	5	11·00	39·02	5	67
63·49	6	40	48·19	6	07	38·83	6	73
62·99	7	47	47·90	7	13	38·64	7	80
62·50	8	53	47·62	8	20	38·46	8	87
62·02	9	60	47·34	9	27	38·28	9	93
61·54	13·0	8·67	47·06	17·0	11·33	38·10	21·0	14·00
61·07	1	73	46·78	1	40	37·92	1	07
60·61	2	80	46·51	2	46	37·74	2	13
60·15	3	87	46·24	3	53	37·56	3	20
59·70	4	93	45·97	4	60	37·38	4	27
59·26	5	9·00	45·71	5	67	37·21	5	33
58·82	6	07	45·45	6	73	37·04	6	40
58·39	7	13	45·20	7	80	36·87	7	47
57·97	8	20	44·94	8	87	36·70	8	53
57·55	9	27	44·69	9	93	36·53	9	60

[1]) Krüger, Zucker-Industrie-Kalender 1899.

Tabelle XI[1]).

Tabelle zur Ermittelung von G′ aus der, dem Kupferoxydul äquivalenten Menge Natronhydrat bei der Bestimmung des reduzierenden Zuckers in Rohrzuckersäften (nach Winter).

Anm.: Um den Prozentgehalt eines Saftes an „Glykose" zu ermitteln, stellt man nach der Lösung des Kupferoxyduls in 20 ccm Salzsäure durch Rücktitration den durch das Kupferoxydul bedingten Minderverbrauch an Na OH fest. In Tabelle XI entspricht G′ der in 50 ccm der verdünnten Lösung enthaltenen Menge Glykose. Den Prozentgehalt des ursprünglichen Saftes an Glykose erhält man, indem man die für G′ gefundene Zahl mit dem, neben der Polarisation des Saftes in Tabelle X angegebenen Faktor F multipliziert. Gewichtsanalytisch findet man den Gehalt an Glykose mit Hilfe der Spalte Cu von Tabelle XI.

Cu	G′	Na OH	Cu	G′	Na OH	Cu	G′	Na OH
—			0·070	0·0269	0·0885	0·110	0·0473	0·1391
—			71	0274	0898	111	0478	1404
—			72	0279	0911	112	0483	1417
—			73	0284	0923	113	0488	1429
—			74	0289	0936	114	0493	1442
0·035	0·0092	0·0443	75	0294	0949	115	0499	1455
36	0097	0455	76	0299	0961	116	0504	1467
37	0102	0468	77	0304	0974	117	0509	1480
38	0107	0481	78	0309	0987	118	0514	1493
39	0112	0493	79	0314	0999	119	0520	1505
0·040	0·0117	0·0506	0·080	0·0319	0·1012	0·120	0·0526	0·1518
41	0122	0519	81	0324	1025	121	0531	1531
42	0127	0531	82	0329	1037	122	0536	1543
43	0132	0544	83	0334	1050	123	0542	1556
44	0137	0557	84	0339	1063	124	0548	1569
45	0142	0569	85	0344	1075	125	0554	1582
46	0147	0582	86	0349	1088	126	0559	1594
47	0152	0594	87	0354	1100	127	0564	1606
48	0157	0607	88	0359	1113	128	0570	1619
49	0162	0620	89	0364	1126	129	0576	1632
0·050	0·0167	0·0632	0·090	0·0370	0·1138	0·130	0·0581	0·1644
51	0172	0645	91	0375	1151	131	0586	1657
52	0177	0658	92	0380	1164	132	0591	1670
53	0182	0670	93	0385	1176	133	0597	1682
54	0187	0683	94	0390	1189	134	0603	1695
55	0192	0696	95	0395	1202	135	0608	1708
56	0197	0708	96	0400	1214	136	0613	1720
57	0202	0721	97	0405	1227	137	0618	1733
58	0207	0734	98	0410	1240	138	0624	1746
59	0212	0746	99	0415	1252	139	0630	1758
0·060	0·0218	0·0759	0·100	0·0421	0·1265	0·140	0·0635	0·1771
61	0223	0772	101	0426	1278	141	0640	1783
62	0228	0784	102	0431	1290	142	0645	1796
63	0233	0797	103	0436	1303	143	0651	1809
64	0238	0810	104	0441	1316	144	0657	1821
65	0243	0822	105	0447	1328	145	0662	1834
66	0248	0835	106	0452	1341	146	0667	1847
67	0253	0847	107	0457	1353	147	0672	1859
68	0258	0860	108	0462	1366	148	0678	1872
69	0263	0873	109	0467	1379	149	0684	1885

[1]) Krüger, Zucker-Industrie-Kalender 1899.

Cu	G'	Na OH	Cu	G'	Na OH	Cu	G'	Na OH
0·150	0·0689	0·1897	0·200	0·0970	0·2530	0·250	0·1266	0·3162
151	0694	1910	201	0975	2542	251	1271	3175
152	0699	1923	202	0981	2555	252	1277	3188
153	0705	1935	203	0987	2568	253	1283	3200
154	0711	1948	204	0993	2580	254	1289	3213
155	0716	1961	205	0999	2593	255	1295	3226
156	0721	1973	206	1005	2606	256	1300	3238
157	0726	1986	207	1011	2618	257	1306	3251
158	0732	1999	208	1017	2631	258	1312	3264
159	0738	2011	209	1023	2644	259	1318	3276
0·160	0·0744	0·2024	0·210	0·1029	0·2656	0·260	0·1324	0·3289
161	0749	2036	211	1035	2669	261	1329	3301
162	0754	2049	212	1041	2682	262	1335	3314
163	0760	2062	213	1047	2694	263	1341	3327
164	0766	2074	214	1053	2707	264	1347	3339
165	0772	2087	215	1059	2720	265	1353	3352
166	0777	2100	216	1065	2732	266	1358	3365
167	0782	2112	217	1071	2745	267	1364	3377
168	0788	2125	218	1077	2758	268	1370	3390
169	0794	2138	219	1083	2770	269	1376	3403
0·170	0·0800	0·2150	0·220	0·1089	0·2783	0·270	0·1382	0·3415
171	0805	2163	221	1095	2795	271	1387	3428
172	0810	2176	222	1101	2808	272	1393	3441
173	0816	2188	223	1107	2821	273	1399	3453
174	0822	2201	224	1113	2833	274	1405	3466
175	0828	2214	225	1119	2846	275	1411	3479
176	0833	2226	226	1125	2859	276	1416	3491
177	0838	2239	227	1131	2871	277	1422	3504
178	0844	2252	228	1137	2884	278	1428	3516
179	0850	2264	229	1143	2897	279	1434	3529
0·180	0·0856	0·2277	0·230	0·1149	0·2909	0·280	0·1440	0·3542
181	0861	2289	231	1155	2922	281	1445	3554
182	0866	2302	232	1161	2935	282	1451	3567
183	0872	2315	233	1167	2947	283	1457	3580
184	0878	2327	234	1173	2960	284	1463	3592
185	0884	2340	235	1179	2973	285	1469	3605
186	0889	2353	236	1184	2985	286	1474	3618
187	0894	2365	237	1190	2998	287	1480	3630
188	0900	2378	238	1196	3011	288	1486	3643
189	0906	2391	239	1202	3023	289	1492	3656
0·190	0·0912	0·2403	0·240	0·1208	0·3036	0·290	0·1498	0·3668
191	0917	2416	241	1213	3048	291	1503	3681
192	0923	2429	242	1219	3061	292	1509	3694
193	0929	2441	243	1225	3074	293	1515	3706
194	0935	2454	244	1231	3086	294	1521	3719
195	0941	2467	245	1237	3099	295	1527	3732
196	0946	2479	246	1242	3112	296	1532	3744
197	0952	2492	247	1248	3124	297	1538	3757
198	0958	2505	248	1254	3137	298	1544	3769
199	0964	2517	249	1260	3150	299	1550	3782

Allen diesen Methoden gegenüber bleibt nochmals daran zu erinnern, daß der fälschlich „Glykose" benannte „reduzierende Zucker" der Zuckerrohrprodukte niemals einheitlicher Natur ist, sondern ein Gemisch von Glykose, Invertzucker, deren Zersetzungs- und deren Umwandlungsprodukten darstellt; betreffs der mannigfachen Natur und weiteren Veränderlichkeit dieser Produkte sei auf die Arbeiten von Lobry de Bruyn und van Ekenstein verwiesen[1]). Verfahren, die ein konstantes Drehungs- und Reduktionsvermögen des reduzierenden Zuckers voraussetzen, können daher, der Natur der Sache nach, niemals für jeden Einzelfall wirklich zutreffende Resultate liefern; es bleibt aber natürlich kein anderes Mittel übrig, als sie trotz dieser Mängel dennoch anzuwenden und sich mit annähernden und vergleichbaren Ergebnissen zu begnügen.

Von näherer Erörterung der mancherlei sonstigen analytischen Spezial-Verfahren, die in der Kolonialzucker-Industrie üblich sind, muß an dieser Stelle abgesehen werden; ohnehin gehen sie in den verschiedenen, Rohrzucker-erzeugenden Ländern weit auseinander und sind nicht nur von lokalen Bedingungen und von den sehr wechselnden Anforderungen abhängig, die seitens der betreffenden Industrie an die Genauigkeit der chemischen Kontrolle und der Verlustbestimmung gestellt werden, sondern nicht selten auch von Handelsgebräuchen, steuerlichen Maßregeln der Mutterländer, fiskalischen Zwecken u. s. f., kurz von Einflüssen, denen gegenüber der wissenschaftliche Standpunkt keine oder nur eine nebensächliche Rolle zu spielen pflegt.

Eine Zusammenstellung der besten und praktisch bewährtesten Methoden, die den Verhältnissen Javas angepaßt ist, — also jener kolonialen Erzeugungsstätte, deren Zuckerindustrie allgemein als die vorgeschrittenste und wissenschaftlich höchststehende anerkannt wird — hat Prinsen-Geerligs herausgegeben; auf diese vorbildliche, für jeden tropischen Zuckerfabrikanten unentbehrliche Arbeit, die sich im 7. Hefte der Berichte der westjavanischen Versuchsstation Kagok[2]) abgedruckt findet, seien die Interessenten auch anderer Länder ausdrücklich verwiesen[3]).

---

[1]) Vereinszsch. 1895, S. 909 u. 1090; 1896, S. 669; 1897, S. 1026.

[2]) Tegal 1904, bei Boer; s. auch The international Sugar Journal (Manchester 1904), **6**, 380.

[3]) Soeben ist noch erschienen: Tervooren, Methoden zur Analyse der Rohrzuckerprodukte, Bd. I des Handbuches der javanischen Zuckerrohrkultur und Zuckerfabrikation. Amsterdam 1904 (in holländischer Sprache).

Stärke.

Von

Prof. Dr. C. von Eckenbrecher,
Vorsteher der deutschen Kartoffel-Kultur-Station in Berlin.

Die Fabrikation der Stärke beruht im wesentlichen auf sehr einfachen und rein mechanischen Operationen. Diese bestehen darin, das Rohmaterial fein zu zerkleinern, um die stärkehaltigen Zellen bloßzulegen, aus ihm die Stärke mittels Wassers auszuwaschen, diese absitzen zu lassen und zu trocknen.

Wo die mechanische Zerkleinerung nicht ausreicht, den Inhalt der Zellen für das Auswaschen genügend freizulegen, wie bei den Getreidekörnern, überläßt man die Rohmaterialien entweder einer Gärung, oder man wendet Chemikalien an (ätzende Alkalien und Säuren, namentlich schweflige Säure), um hierdurch eine vollkommenere Aufschließung zu bewirken.

In der Praxis findet eine regelmäßige analytische Kontrolle des Fabrikbetriebes nicht statt, so sehr dies zu wünschen wäre. Man begnügt sich im allgemeinen damit, die Rohmaterialien auf ihren Stärkegehalt und das fertige Produkt der Handelsware auf seine Reinheit und den Wassergehalt zu prüfen.

Die Untersuchungen, welche bei der Stärke und der Stärkefabrikation in Betracht kommen, beziehen sich 1. auf das Rohmaterial, 2. auf das Fabrikat, 3. auf die Abfallprodukte, und 4. auf die in der Fabrikation zur Verwendung kommenden Hilfsrohstoffe.

A. Die Untersuchung des Rohmaterials.

In Deutschland wird die Stärke vorwiegend aus Kartoffeln und Weizen gewonnen, weniger ausgedehnt ist die Fabrikation von Mais- und Reisstärke.

Alle diese Rohstoffe werden für die Zwecke der Fabrikation hauptsächlich nur auf ihren Stärkegehalt untersucht. Bei den Körnerfrüchten

erstreckt sich die Untersuchung noch auf die Bestimmung des Wassergehaltes und bei Weizen auf Feststellung der stickstoffhaltigen Substanzen (Klebergehalt).

Die quantitative Bestimmung der Stärke erfolgt entweder durch einfaches Auswaschen oder auf chemischen Wege oder endlich (bei der Kartoffel) durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

1. Quantitative Bestimmung des Stärkemehls durch Auswaschen des Rohmaterials.

Man weicht eine gewogene Menge des zu untersuchenden Rohmaterials in Wasser ein, zerquetscht dieselbe und wäscht sie, analog der Fabrikation im großen, über einem Siebe von feiner Gaze, oder indem man sie in ein Tuch einbindet, mit Wasser aus, bis das Waschwasser klar abläuft. Mehl knetet man zu einem Teige an, Kartoffeln werden fein zerrieben. Die Stärke geht in das Waschwasser, aus welchem sie sich leicht absetzt. Sie wird durch wiederholtes Dekantieren mit Wasser ausgewaschen, in ein Schälchen gebracht, getrocknet und gewogen.

Um die Stärkeausbeute der Kartoffeln direkt zu bestimmen, konstruierte Günther (Zsch. f. Spiritusind. 1884, S. 93) einen Apparat, in welchem mittels einer Reibetrommel eine gewogene Menge Kartoffeln (250 g) zerrieben und ausgewaschen wird. Das die Stärke enthaltende Waschwasser fließt in einen entsprechend in Grade geteilten Meßzylinder, in welchem es 6 Stunden lang ruhig stehen bleibt. In dieser Zeit setzt sich die Stärke ab und man kann nach der angebrachten Skala ohne weiteres beurteilen, wieviel Prozent Prima-, Sekunda- und Schlammstärke aus den vorliegenden Kartoffeln gewonnen werden kann.

Genaue Resultate vermag diese rohe Methode des Auswaschens natürlich nicht zu geben; sie gewährt nur ein ungefähres Urteil über den Gehalt an Stärke. Man findet z. B. von 21 Proz. Stärkemehl in Kartoffeln nur 14—15 Proz.; der Rest bleibt in den vermöge unvollständigen Zerreibens unaufgeschlossenen Zellen und auf dem Siebe zurück.

2. Quantitative Bestimmung des Stärkemehls auf chemischem Wege.

Die chemische Feststellung des Stärkegehaltes in den Rohmaterialien geschieht entweder durch die direkte Bestimmung der darin enthaltenen Stärke oder auf indirektem Wege, indem man die Stärke in Traubenzucker (Dextrose) umwandelt, dessen Mengen durch Reduktion einer alkalischen Kupferlösung bestimmt und hieraus den Stärkewert berechnet.

Von den Methoden der indirekten Stärkebestimmung sind zur Zeit die gebräuchlichsten die von Reinke, bei welcher die Stärke unter Anwendung von Hochdruck auf die mit Wasser angerührte und mit Milchsäure versetzte Substanz in lösliche Form übergeführt wird, und die von Märcker und Morgen, welche darauf beruht, daß die zu untersuchenden, fein gemahlenen Körner oder getrockneten Kartoffeln durch Kochen mit Wasser verkleistert und die Kohlehydrate durch Zusatz von Malzextrakt in Lösung gebracht werden. Die auf die eine oder die andere Weise hergestellte Lösung wird mit Salzsäure invertiert und in ihr der gebildete Zucker mit alkalischer Kupferlösung (Fehlingscher Lösung) entweder gewichtsanalytisch nach Allihn oder maßanalytisch nach Soxhlet bestimmt.

Bezüglich der Durchführung dieser Untersuchungsmethoden verweisen wir auf den Abschnitt „Spiritus".

Zu beachten ist, daß bei der nach den angegebenen Methoden ausgeführten Stärkebestimmung neben der Stärke immer auch die in den zu untersuchenden Substanzen ursprünglich enthaltenen Mengen von Zucker und Pentosanen mit bestimmt und als Stärke berechnet werden, so daß die gefundene Stärkemenge nicht dem wahren Stärkegehalt entspricht, sondern vielmehr den „Stärkewert", d. h. die Menge der in Dextrose (Pentose) überführbaren Kohlenhydrate, angibt. Um den wahren Stärkegehalt zu erfahren, muß man deshalb den Gehalt an Zucker und Pentosanen gesondert bestimmen und in Abzug bringen. Die Zuckerbestimmung erscheint besonders wichtig bei der Untersuchung von Kartoffeln auf Stärke, da diese je nach der Reife, nach den Lagerungsverhältnissen und nach der Sorte einen sehr verschiedenen Zuckergehalt aufweisen, der nach Saares Beobachtungen bis 4 Proz. beträgt. Eine besondere, ziemlich umständlich auszuführende Methode der Zuckerbestimmung in Kartoffeln gibt Saare in seiner „Fabrikation der Kartoffelstärke", Verlag von Julius Springer, Berlin 1897, S. 489.

Die Bestimmung der Pentosane wird nach dem Phloroglucidverfahren von Tollens ausgeführt (Zsch. angew. Chemie 1902, S. 477).

Für die direkte Feststellung des Stärkegehaltes in den Rohmaterialien haben G. Baumert und H. Boden (Zsch. angew. Chem. 1900, S. 1074 u. 1111) eine neue Methode, zunächst zur Bestimmung des wahren Stärkegehalts der Kartoffel, ausgearbeitet. Die Ausführung der Stärkebestimmung nach diesem Verfahren geschieht in folgender Weise:

3 g der sehr fein gemahlenen lufttrockenen Kartoffelsubstanz werden in einem Porzellanbecher[1]) mit etwa 50 ccm kaltem Wasser angerührt. Nachdem man das Gemisch unter gelegentlichem Umrühren 1 Stunde

[1]) Am besten eignet sich hierzu Form No. 0,366 auf Seite 51 des Preisverzeichnisses No. V der Königl. Porzellanmanufaktur in Berlin.

stehen gelassen hat, gießt man die Flüssigkeit vom Bodensatze durch ein kleines Asbestfilter (Siebplatte 2—3 cm Durchmesser) möglichst vollständig ab. Letzteres bringt man mit den darauf befindlichen Substanzteilchen in den Becher zurück, gibt wiederum 50 ccm Wasser darauf und erhitzt den mit dem Deckel verschlossenen Becher im Soxhletschen Dampftopfe 3 1/2 Stunden auf annähernd (nicht über) 3 Atmosphären. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Bechers mit 150—200 ccm kochenden Wassers in einen 250 ccm-Kolben gebracht und 10 Minuten gekocht, um die Stärke vollständig zu lösen. Nach dem Erkalten füllt man bei 15° zur Marke auf, mischt gut durch und filtriert durch ein Faltenfilter. 100 ccm des Filtrates werden mit 10 ccm einer 10-proz. Natronlauge versetzt, wobei die Opalisierung der Flüssigkeit verschwindet und eine klare, beliebig lange haltbare Lösung entsteht. Von dieser mischt man 25 ccm unter Umrühren mit etwa 100 ccm 94—96-proz. Alkohol, setzt, bevor sich der Niederschlag zusammenballt, etwa 1 g feinflockigen Asbest hinzu und rührt kräftig, bis der Niederschlag sich schnell unter Klärung der Flüssigkeit absetzt. Wenn dies nach etwa 1 Minute noch nicht geschehen ist, so tut man unter fortgesetztem Rühren weitere kleine Mengen Asbest hinzu, bis das Absetzen erfolgt.

Hierauf wird, wie bei der Dextrosebestimmung, durch eine vorher ausgeglühte Soxhletsche Asbestfilterröhre unter vorsichtiger Benutzung der Wasserluftpumpe filtriert, indem man zunächst die klare Flüssigkeit abgießt, dann den Niederschlag, ohne ihn mit dem Glasstabe zusammenzudrücken, mit 80-proz. Alkohol anrührt und ebenfalls in möglichst lockerem Zustande auf das Filter bringt und auswäscht. Um ein Festsaugen des Niederschlages während des Auswaschens zu verhindern, ist darauf zu achten, daß sich in der Röhre stets Flüssigkeit befindet. Die letzten Reste des Niederschlages werden am zweckmäßigsten dadurch aus dem Becherglase entfernt, daß man dies mit der zur Zersetzung des Stärkenatriums erforderlichen Salzsäure, und zwar mit 3—5 ccm 5-proz. Salzsäure mittels einer Federfahne auswäscht. Die gelöste Substanz wird durch 25—30 ccm 94—96-proz. Alkohol wieder gefällt und auf das Filter gespült, worauf dies zunächst mit 80-proz. Alkohol, dann mit absolutem Alkohol und zuletzt mit wasserfreiem Äther ausgewaschen wird. Nachdem der Äther durch scharfes Absaugen vollständig entfernt ist, wird das Filter im Luftstrome (im Luft- oder Sandbade) bei 120 bis 130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Darauf erhitzt man das Rohr unter Durchleitung eines Luft- oder Sauerstoffstromes vorsichtig in der Richtung des Stromes mit einer Gasflamme. Hierbei verbrennt die Stärke schnell, ohne irgendwelchen kohligen Rückstand zu hinterlassen, bei so niedriger Temperatur, daß der Asbest kaum ins Glühen kommt.

Das Rohr wird im Exsikkator erkalten gelassen und darauf durch Wägung der durch das Glühen entstandene Gewichtsverlust festgestellt. Dieser ist dann gleich derjenigen Stärkemenge, welche in 25 ccm der mit Natronlauge versetzten ursprünglichen Stärkelösung enthalten war, und gleich der in 0,3 g lufttrockener Substanz enthalten gewesenen Stärkemenge, wenn man ihn, entsprechend der durch den Zusatz der Natronlauge entstandenen Verdünnung der Lösung, um $^1/_{10}$ erhöht.

Die Umrechnung auf den Prozentgehalt in frischer Substanz erfolgt, wenn man das Gewicht der frischen Kartoffel mit f, das der daraus erhaltenen lufttrockenen Substanz mit l und den durch Glühen des Asbestrohres entstandenen Gewichtsverlust mit v bezeichnet, nach der Formel:

$$s = \frac{100\,(v \times 1{,}1)}{0{,}3} \cdot \frac{l}{f}$$

Behrend und Wolfs (Zsch. angew. Chem. 1901, S. 461), welche dieses Verfahren nachprüften, erzielten damit bei Kartoffeluntersuchungen sehr genaue Resultate, während sie bei Untersuchungen von Weizen und Mais zu niedrige Zahlen erhielten. Sie empfehlen für das Filtrieren etwas weitere Röhrchen (von 20 bis 22 mm lichter Weite) und Verbrennen der Stärke im Sauerstoffstrom.

Das von Witte (Zsch. angew. Chem. 1904, S. 65) für die Untersuchung von Weizenmehl und Handelsstärke abgeänderte Verfahren von Baumert und Boden ist nach des Verfassers eigener Ansicht für die industrielle Praxis zu umständlich und zeitraubend.

3. Bestimmung des Stärkegehaltes (Stärkewertes) durch Ermittelung des spezifischen Gewichtes (bei Kartoffeln).

Für den Stärkefabrikanten ist es nicht möglich, immer die mechanische oder die chemische Analyse zur Beurteilung der zu verarbeitenden Materialien anzuwenden, weil beide zu viel Zeit in Anspruch nehmen. Bei den Körnerfrüchten muß es ihm oft genügen, die Bruchfläche, Maß und Gewicht der Körner in Betracht zu ziehen; für die Kartoffeln aber steht ihm noch eine andere, schnell auszuführende Untersuchungsmethode zur Verfügung, die genügend genaue Resultate ergibt, nämlich diejenige, welche auf der Bestimmung des spezifischen Gewichtes beruht.

Das ziemlich hohe spezifische Gewicht des Stärkemehles und der Umstand, daß die Trockensubstanz der Kartoffel zum weitaus größten Teil aus Stärkemehl besteht, brachte zuerst Berg auf den Gedanken, es müsse zwischen dem spezifischen Gewichte und dem Stärkegehalt der Kartoffeln ein bestimmtes Verhältnis bestehen. Er fand seine Vermutung bestätigt und stellte eine Gleichung auf, durch welche man aus dem

ermittelten spezifischen Gewichte den Stärkegehalt der Kartoffeln berechnen konnte. Die durch seine Methode erhaltenen Resultate waren aber sehr wenig genau, weil er die seiner Berechnung zu Grunde gelegten Stärkemehlbestimmungen durch einfaches Auswaschen vorgenommen hatte. Später wurde die Methode durch Lüdersdorff, Balling und Holdefleiß, welche die Stärkebestimmungen auf chemischem Wege genauer ausführten, verbessert. Dann waren es Märcker, Behrend und Morgen, welche unter Anwendung der inzwischen vervollkommneten Stärkebestimmungsmethoden die Frage von neuem einer Bearbeitung unterzogen. Sie untersuchten eine große Anzahl verschiedener Kartoffeln (144 Sorten) auf ihren Trockensubstanzgehalt, Stärkegehalt und das spezifische Gewicht und berechneten daraus eine Tabelle, indem sie die mittlere Differenz zwischen Stärkemehl- und Trockensubstanzgehalt, die sich als 5,752 Proz. ergab, zu Grunde legten. Diese Tabelle ist nach Märckers Handbuch der Spiritusfabrikation folgende:

Bestimmung des Prozent-Trocken- und Stärkegehaltes der Kartoffeln aus dem spezifischen Gewicht nach Behrend, Märcker und Morgen.

Spezifisches Gewicht	Trockensubstanz Proz.	Stärkemehl Proz.	Spezifisches Gewicht	Trockensubstanz Proz.	Stärkemehl Proz.	Spezifisches Gewicht	Trockensubstanz Proz.	Stärkemehl Proz.	Spezifisches Gewicht	Trockensubstanz Proz.	Stärkemehl Proz.
1·080	19·7	13·9	1·100	24·0	18·2	1·120	28·3	22·5	1·140	32·5	26·7
081	19·9	14·1	101	24·2	18·4	121	28·5	22·7	141	32·8	27·0
082	20·1	14·3	102	24·4	18·6	122	28·7	22·9	142	33·0	27·2
083	20·3	14·5	103	24·6	18·8	123	28·9	23·1	143	33·2	27·4
084	20·5	14·7	104	24·8	19·0	124	29·1	23·3	144	33·4	27·6
085	20·7	14·9	105	25·0	19·2	125	29·3	23·5	145	33·6	27·8
086	20·9	15·1	106	25·2	19·4	126	29·5	23·7	146	33·8	28·0
087	21·2	15·4	107	25·5	19·7	127	29·8	24·0	147	34·1	28·3
088	21·4	15·6	108	25·7	19·9	128	30·0	24·2	148	34·3	28·5
089	21·6	15·8	109	25·9	20·1	129	30·2	24·4	149	34·5	28·7
1·090	21·8	16·0	1·110	26·1	20·3	1·130	30·4	24·6	1·150	34·7	28·9
091	22·0	16·2	111	26·3	20·5	131	30·6	24·8	151	34·9	29·1
092	22·2	16·4	112	26·5	20·7	132	30·8	25·0	152	35·1	29·3
093	22·4	16·6	113	26·7	20·9	133	31·0	25·2	153	35·4	29·6
094	22·7	16·9	114	26·9	21·1	134	31·3	25·5	154	35·6	29·8
095	22·9	17·1	115	27·2	21·4	135	31·5	25·7	155	35·8	30·0
096	23·1	17·3	116	27·4	21·6	136	31·7	25·9	156	36·0	30·2
097	23·3	17·5	117	27·6	21·8	137	31·9	26·1	157	36.2	30·4
098	23·5	17·7	118	27·8	22·0	138	32·1	26·3	158	36·4	30·6
099	23·7	17·9	119	28·0	22·2	139	32·3	26·5	159	36·6	30·8

Da einerseits in den Kartoffeln immer lufterfüllte Hohlräume in wechselnden Mengen vorkommen, die einen Einfluß auf die Höhe des spezifischen Gewichts ausüben, andrerseits die für die Aufstellung obiger Tabelle verwendeten Stärkebestimmungen nach einer keineswegs als vorwurfsfrei anzusehenden Methode ausgeführt wurden, so ist nach Märcker (Hdb. d. Spiritus-Fabrikation, 8. Aufl., S. 148) die Fehlergrenze der Schätzung des Stärkegehalts der Kartoffel nach dem spezifischen Gewicht keine kleine, und man darf höchstens hoffen, den Stärkegehalt auf $\pm$ 1 Proz. genau danach zu finden; d. h. eine Kartoffel, die nach dem spezifischen Gewicht zu 23 Proz. Stärke eingeschätzt wird, kann in Wirklichkeit 22 oder 24 Proz. enthalten, ja man darf sich nicht wundern, wenn in einzelnen Fällen Abweichungen von $\pm$ 2 Proz. und gelegentlich sogar darüber vorkommen.

Bei der Benutzung der Tabelle, die eigentlich für den Spiritusfabrikanten berechnet ist, muß ferner beobachtet werden, daß die Bestimmung der Stärke nach dem spezifischen Gewicht nicht den wahren Stärkegehalt, sondern wiederum nur den sich aus Stärke und anderen Kohlehydraten, namentlich Zucker, zusammensetzenden Stärkewert angibt. Deshalb muß der Stärkefabrikant, wenn er von vorstehender Tabelle Gebrauch macht, von dem darin angegebenen Stärkegehalt eine dem durch Bestimmung des spezifischen Gewichts mitbestimmten Zucker entsprechende Stärkemenge in Abzug bringen, für welche nach Saare ein Mittelwert von 1,5 Proz. anzusetzen ist.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts fester Körper kann auf indirektem oder direktem Wege geschehen.

Bei der indirekten Bestimmung wird das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit demjenigen des festen Körpers gleich gemacht und dann das spezifische Gewicht der Flüssigkeit durch Aräometer oder auf irgend eine andere Weise bestimmt. Auf ihr beruht die Untersuchungsmethode von Kroker. Es wird eine größere Anzahl Kartoffeln (20—30) in ein zum Teil mit Wasser gefülltes, zylindrisches Glas gebracht und von einer konzentrierten Salzlösung unter Umrühren so lange hinzugefügt, bis etwa $^1/_3$ der Kartoffeln zu Boden sinkt, $^1/_3$ in der Flüssigkeit schwimmt und $^1/_3$ an der Oberfläche schwebt. Hierauf bestimmt man das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, dem also das spezifische Gewicht der Kartoffeln entspricht, und liest aus der obigen Tabelle den Stärkegehalt ab. Man kann auch so verfahren, daß man eine Anzahl Gefäße mit Salzlösungen verschiedener Konzentrationen nebeneinander aufstellt und die zu prüfenden Kartoffeln nacheinander in die verschiedenen Lösungen bringt, bis man die dem spezifischen Gewicht der Kartoffeln entsprechende Konzentration findet. Im ganzen ist diese Methode ziemlich umständlich und sie liefert wenig zuverlässige Resultate.

Zu genaueren Resultaten führt die Bestimmung des spezifischen Gewichtes auf direktem Wege.

Das spezifische Gewicht eines Körpers wird nach der bekannten Formel

$$s = \frac{g}{v}$$

gefunden, indem man das absolute Gewicht (g) desselben durch das Gewicht eines gleichen Volumens Wasser (v) dividiert. Es kommt also bei dieser Bestimmung darauf an, festzustellen, wie viel das einer gewogenen Menge Kartoffeln gleiche Volumen Wasser wiegt.

Fig. 84.

Fig. 83.

Dies geschieht nach Stohmann mittels des von ihm konstruierten, in Fig. 83 und 84 abgebildeten Apparates auf folgende Weise: Man füllt einen etwa 3 Liter haltenden Glaszylinder unter Anwendung genau justierter Maßgefäße mit Wasser, bis die von einer über den Zylinder gelegten Brücke herabreichende feine Metallspitze den Wasserspiegel gerade berührt. Wenn man die letzte Wassermenge vorsichtig aus einer graduierten Bürette zufließen läßt, so hält es nicht schwer, diesen Punkt genau zu treffen. Die Menge des in den Zylinder gelassenen Wassers wird notiert, der Zylinder dann geleert und sorgfältig getrocknet. Hierauf wägt man genau 1000 g Kartoffeln ab, tut sie in den Zylinder und füllt abermals bis zur Nadelspitze mit Wasser auf. Der Wenigerver-

brauch an Wasser entspricht dem Volumen des durch die Kartoffeln verdrängten Wassers, und die Anzahl der Kubikzentimeter des letzteren drückt das Gewicht desselben in Grammen aus.

Es enthalte z. B. der bis zur Spitze mit Wasser gefüllte

Zylinder leer (ohne Kartoffeln) . . . . . = 2950 ccm
mit 1000 g Kartoffeln . . . . . = 2049 -

so ist das Volumen des durch die Kartoffeln verdrängten Wassers = 901 ccm.

Mithin ist das spezifische Gewicht der Kartoffeln $= \frac{1000}{901} = 1{\cdot}109$, und diesem entspricht nach der Tabelle auf Seite 499 ein Stärkewert von 20,1 Proz. Wenn die Bestimmung mit Sorgfalt ausgeführt wird, wenn man namentlich darauf achtet, daß die Kartoffeln gut gereinigt sind und sich an dieselben im Wasser keine Luftblasen ansetzen, so liefert sie sehr genaue Resultate.

Eine andere Bestimmung des spezifischen Gewichts beruht bekanntlich auf dem Archimedischen Prinzip, nach welchem ein Körper in einer Flüssigkeit so viel von seinem Gewicht verliert, als die von ihm verdrängte Flüssigkeitsmenge wiegt. Wägt man also die Kartoffeln erst in Luft und darauf in Wasser, so ist die Differenz der Gewichte, welche angibt, wieviel die durch das Volumen der Kartoffeln verdrängte Wassermenge wiegt, das Volumgewicht der Kartoffeln, und man findet das spezifische Gewicht derselben, wenn man ihr absolutes Gewicht durch das Differenzgewicht (Volumgewicht) dividiert. Es sollen z. B. 5000 g Kartoffeln unter Wasser nur 525 g wiegen, so haben sie von ihrem Gewicht also 5000 — 525 = 4475 g verloren. Sonach ist das spezifische Gewicht der Kartoffeln:

$$s = \frac{g}{v} = \frac{5000}{4475} = 1{\cdot}117$$

und der Stärkewert nach der Tabelle auf S. 499 = 21,8 Proz.

Um die zu dieser Bestimmung nötigen Wägungen schnell und sicher ausführen zu können, dienen verschiedene, besonders für diesen Zweck eingerichtete Wagen.

Unter ihnen ist diejenige von Fesca die älteste. Sie zeigt an, wieviel das durch die Kartoffeln verdrängte Wasser wiegt, und aus der ihr beigegebenen Tabelle kann man unmittelbar aus dem Gewichte des verdrängten Wassers den Stärkewert der Kartoffeln ersehen.

Die später von Hurtzig, Schwarzer und Reimann konstruierten Wagen geben dagegen an, wieviel die Kartoffeln selbst unter Wasser wiegen.

Am weitesten verbreitet ist die in Fig. 85 abgebildete Reimannsche Kartoffelwage. Sie ist eine Dezimalwage, die an dem längeren Arm

des Wagebalkens eine Gewichtsschale und an dem kürzeren zwei übereinander hängende Drahtkörbe zur Aufnahme der zu prüfenden Kartoffeln trägt, und wird auf dem Bügel des dazu gehörigen Wasserbehälters mittels einer Schraubenmutter befestigt.

Die Bestimmung wird mit dieser Wage folgendermaßen ausgeführt:

Man füllt zunächst den Bottich mit destilliertem Wasser oder reinem Regenwasser von 14° Réaumur oder 17,5° Celsius so weit an, daß der untere, frei schwebende Korb ganz von demselben bedeckt ist, und stellt dann die Wage vermittelst des oberhalb des Wagebalkens angebrachten Schiebegewichts ein. Hierauf wägt man in dem oberen Korbe genau 5 kg der zu untersuchenden Kartoffeln ab, bringt sie alsdann in den unteren, im Wasser befindlichen Korb und bestimmt ihr Gewicht unter Wasser.

Fig. 85.

Aus der S. 504 beigefügten, Märckers Handbuch der Spiritusfabrikation entnommenen Tabelle liest man alsdann den dem Gewicht der Kartoffeln in Wasser entsprechenden Stärkewert ab. Jedoch müssen natürlich auch hier für die Zwecke der Stärkefabrikation von den angegebenen Zahlen für den Stärkewert 1,5 Proz. in Abzug gebracht werden.

Bei der Ausführung der Bestimmung dürfen folgende Vorsichtsmaßregeln nicht außer acht gelassen werden, wenn genaue Resultate erhalten werden sollen.

1. Das zur Bestimmung verwendete Wasser soll womöglich destilliertes (Kondenswasser) oder Regenwasser sein, da sich aus Brunnenwasser leicht kohlensaurer Kalk abscheidet, der durch Ansetzen an die Ketten und den Korb das Gewicht der letzteren verändern kann.

2. Die Temperatur des Wassers muß 14° R. = 17,5° C. betragen, da die Tabellen für diese Temperatur ermittelt sind. Auch die Kartoffeln müssen eine gleiche Temperatur haben.

3. Der untere Korb soll vollständig frei schweben und vor dem Wägen der Kartoffeln unter Wasser und nach demselben gleich tief ins Wasser tauchen, weil sonst die Ketten sich bald mehr, bald weniger unter Wasser befinden, wodurch natürlich Gewichtsdifferenzen entstehen.

Tabelle zur Bestimmung des Stärke- und Trockengehaltes der Kartoffeln nach dem spezifischen Gewicht mit Reimanns Wage.

Gewicht der 5000 g Kartoffeln in Wasser g	Spezifisches Gewicht	Gehalt an Trockensubstanz Proz.	Gehalt an Stärkemehl Proz.	Gewicht der 5000 g Kartoffeln in Wasser g	Spezifisches Gewicht	Gehalt an Trockensubstanz Proz.	Gehalt an Stärkemehl Proz.
345	1·0741	18·3	12·5	505	1·1123	26 5	20·7
350	1·0752	18·5	12·7	510	1·1136	26·8	21·0
355	1·0764	18·8	13·0	515	1·1148	27·1	21·3
360	1·0776	19·1	13·3	520	1·1161	27·4	21·6
365	1·0787	19·4	13·6	525	1·1173	27·6	21·8
370	1·0799	19·7	13·9	530	1·1185	27·9	22·1
375	1·0811	19·9	14·1	535	1·1197	28·2	22·4
380	1·0822	20·1	14·3	540	1·1210	28·5	22·7
385	1·0834	20·3	14·5	545	1·1223	28·7	22·9
390	1·0846	20·6	14·8	550	1·1236	28·9	23·1
395	1·0858	20·9	15·1	555	1·1248	29·2	23·4
400	1·0870	21·2	15·4	560	1·1261	29·5	23·7
405	1·0881	21·4	15·6	565	1·1274	29·8	24·0
410	1·0893	21·6	15·8	570	1·1287	30·1	24·3
415	1·0905	21·8	16·0	575	1·1300	30·4	24·6
420	1·0917	22·1	16·3	580	1·1312	30·6	24·8
425	1·0929	22·4	16·6	585	1·1325	30·9	25·1
430	1·0941	22 7	16·9	590	1·1338	31·2	25·4
435	1·0953	22·9	17·1	595	1·1351	31·5	25·7
440	1·0965	23·1	17·3	600	1·1364	31·7	25·9
445	1·0977	23·4	17·6	605	1·1377	32·0	26·2
450	1·0990	23·7	17·9	610	1·1390	32·3	26·5
455	1·1001	24·0	18·2	615	1·1402	32·5	26·7
460	1·1013	24·2	18·4	620	1·1415	32·8	27·0
465	1·1025	24·4	18·6	625	1·1428	33·1	27·3
470	1·1037	24·7	18·9	630	1·1441	33·4	27·6
475	1·1050	25·0	19·2	635	1·1455	33·7	27·9
480	1·1062	25·2	19·4	640	1·1468	34·0	28·2
485	1·1074	25·5	19·7	645	1·1481	34·3	28·5
490	1·1086	25·8	20·0	650	1·1494	34·5	28·7
495	1·1099	26·1	20·3	655	1·1507	34·8	29·0
500	1·1111	26·3	20·5	660	1·1520	35·1	29·3

Man erreicht dies am sichersten, wenn man den Bottich mit einem Ausflußrohr versieht. Hat man beim Einstellen der Wage den Bottich bis zum Ausflußrohr gefüllt, so fließt beim Einbringen der Kartoffeln in den unteren Korb das verdrängte Wasser ab, so daß das Niveau des Wassers immer gleich hoch bleibt. Als sehr praktisch hat es sich erwiesen, die

Ketten durch zwei Drähte zu ersetzen. Der eine derselben verbindet zwei gegenüberliegende Punkte des Korbrandes und ist in der Mitte mit einer Öse versehen, in welcher der zweite, in einen Haken zum Anhängen endende Draht befestigt wird.

4. Zur Bestimmung sollten möglichst mindestens 5 kg Kartoffeln verwendet werden, da bei der großen Verschiedenheit auch der unter ganz gleichen Verhältnissen gewachsenen Kartoffeln eine kleinere Menge keinen Anhalt zur Beurteilung eines größeren Postens geben würde.

5. Die Kartoffeln müssen sorgfältig gewaschen und mit einer scharfen Bürste gereinigt und hiernach wieder, am besten durch Abreiben mit einem Tuche, abgetrocknet werden.

6. Faule, kranke, unreife, verschrumpfte, stark gekeimte und sonst unnormale Knollen sind von der Bestimmung auszuschließen, da die Tabellen nur für gesunde Kartoffeln zutreffend sind. Bei trockenfaulen Kartoffeln können die faulen Stellen ausgeschnitten werden. Knollen, die infolge innerer Hohlräume auf dem Wasser schwimmen, dürfen gleichfalls nicht verwendet werden. Hart gefrorne Kartoffeln läßt man nach Saare am besten in angewärmtem Wasser auftauen, wobei der Schmutz abfällt, wägt sie naß schnell in dem oberen Korb und dann unter Wasser. Nach Abzug von 1 Proz. Stärke erhält man ein genügend genaues Resultat.

7. Die sich an die im Wasser befindlichen Kartoffeln ansetzenden Luftblasen sind durch Schütteln oder ruckweises Auf- und Abbewegen des Korbes zu entfernen. Ändert sich hiernach das Gewicht, so ist das Schütteln fortzusetzen, bis das Gewicht konstant bleibt.

Eine neue Kartoffelwage läßt die Glasbläserei des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland nach Angaben von Parow anfertigen. Sie ist eine abgeänderte Reimannsche Wage, bei der die Wägungen durch an dem Wagebalken angebrachte Schiebegewichte ausgeführt werden, die so konstruiert sind, daß man den Stärkegehalt der Kartoffeln von einer mit entsprechender Einteilung versehenen Schiebegewichtsstange direkt ablesen kann. Es wird beim Gebrauch dieser Wage mithin sowohl der Gewichtssatz als auch die Tabelle entbehrlich.

B. Untersuchung der Stärke.

Da die Stärke, aus welchen Materialien sie auch immer gewonnen worden ist, stets dieselbe chemische Zusammensetzung zeigt, so kann durch chemische Untersuchung der Ursprung einer Stärke nicht nachgewiesen werden. Vielfach kommen jedoch in der Handelsstärke Reste der verwendeten Rohmaterialien vor, deren Natur sich mittels chemischer Reaktionen feststellen läßt, so daß man hieraus schließen kann, welcher Art die vorliegende Stärke ist. Diese Reaktionen werden bei der Prüfung

der Stärke weniger angewendet. Sie dienen mehr zur Untersuchung von Mehlen, sind aber im allgemeinen auch hierbei nicht immer zuverlässig.

Nur zwei Untersuchungsmethoden mögen hier erwähnt werden, die in der Praxis wohl in Anwendung kommen. Die erste ist die Methode von Böttger (Pol. Notizbl. 1869, S. 15), nach welcher man kleberhaltige Stärke neben kleberfreier Stärke (Kartoffelstärke, Arrowroot) erkennen kann. Man erhitzt 1 g Stärke mit 180 ccm Wasser zum Sieden und rührt den Kleister kräftig mit einem Glasstabe um. Enthält die Stärke Kleber, auch nur die geringsten Mengen, so bildet sich ein Schaum, der bestehen bleibt, wenn das Sieden aufhört; enthält sie keinen Kleber, so vergeht er dagegen, sobald das Kochen nachläßt. (Der Klebergehalt kann übrigens auch durch eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen werden.) — Die zweite Untersuchungsmethode betrifft die Bestimmung von Arrowroot neben Kartoffelstärke. Es wird 1 Teil Stärke mit 10 Teilen eines Gemisches von 2 Teilen Salzsäure und 1 Teil Wasser 10 Minuten lang geschüttelt; war Arrowroot vorhanden, so lagert sich die Stärke vollständig ab; ist Kartoffelstärke zugegen, so bildet sich eine gallertartige, nach frischen Bohnen riechende Masse.

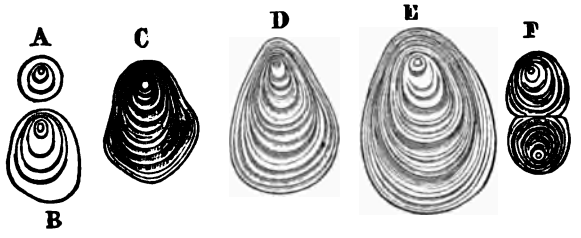
Die einzig sichere Methode zur Nachweisung der verschiedenen Stärkesorten ist die Prüfung derselben mit Hilfe des Mikroskops. Vermöge der charakteristischen Gestalt und der unterschiedlichen Größe der Körner einzelner Stärkearten gelingt es bei einiger Übung leicht, die verschiedenen Stärkemehlsorten zu unterscheiden. Indem wir für ein eingehenderes Studium der mikroskopischen Beschaffenheit der verschiedenen Stärkesorten auf Nägelis „Die Stärkekörner", auf J. Wiesner, „Technische Mikroskopie" und auf die Arbeit über „Stärke" von A. Tschirch in der „Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie" verweisen, lassen wir hier eine aus Märckers Handbuch der Spiritusfabrikation entlehnte, durch Abbildungen illustrierte Beschreibung nur der am häufigsten vorkommenden Stärkearten nach J. Wiesner folgen.

1. Die Stärkekörner der Kartoffel sind eiförmig, im Querschnitt kreisrund, oft regelmäßig konstruiert. Nur die noch jungen, unentwickelten, noch keinen ausgeprägten Schichtenbau besitzenden Körner sind kugelig. Der Kern ist exzentrisch und liegt beinahe immer am schmalen Kornende. Die ebenfalls exzentrischen Schichten sind zahlreich und meist deutlich ausgeprägt; einige von ihnen treten stets mit auffälliger Schärfe hervor (Fig. 86).

2. Die Stärkekörner von Roggen, Weizen und Gerste zeigen eine so große Übereinstimmung untereinander, daß sie nur auf Grund der sorgfältigsten mikroskopischen Messungen voneinander zu unterscheiden sind; dagegen haben sie ein so ausgedrücktes gemeinsames Gepräge, daß sie mit Leichtigkeit von allen anderen Stärkesorten zu

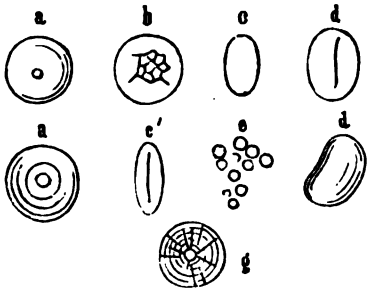
unterscheiden sind. Die Körner sind von zweierlei Größe; man findet große und kleine Körner, ohne daß jedoch solche von mittlerer Größe vorhanden wären. Die großen Körner sind von linsenförmiger, die kleinen von kugeliger, manchmal polyedrischer Gestalt. Sie sind entweder ungeschichtet oder zeigen nur wenige Schichten und lassen selten direkt einen Kern erkennen; wohl aber wird der Ort des Kernes häufig durch einen oder einige weniger schwach erscheinende Risse angedeutet. Die kleinen Körner erscheinen stets ungeschichtet; an Stelle des Kernes steht meist eine lufterfüllte Höhle. (Fig. 87.)

Fig. 86.



Vergr. 300 mal. Kartoffelstärke. A—E einfache Stärkekörner; A junges unentwickeltes Korn; B—E entwickelte Körner; F zusammengesetztes Korn.

Fig. 87.

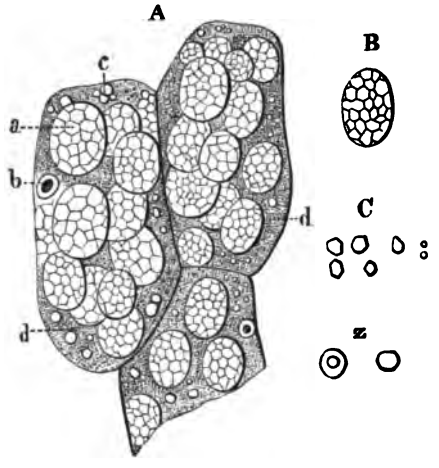


Vergr. 300 mal. Weizenstärke. a—d große, e kleine Körner; a b von der Fläche, c c' von der Seite gesehene Körner; b Korn mit netzförmigen Eindrücken, von den kleinen Körnern herrührend, c' d' Körner mit spaltenförmigen, durch den Kern durchgehenden Rissen.

Zur Unterscheidung der drei Stärkemehlarten dieser Gruppe führt Wiesner an, daß sich die kleinen Stärkekörner der Gerste beim Liegen im Wasser fast durchweg in einer Molekularbewegung befinden (durcheinander wirbelnd), von denen des Weizens hingegen nur ein Teil, nämlich jene, die dem unteren Größenwerte 0,0022 mm nahe kommen. In der Weizen- und Roggenstärke kommen ziemlich gleiche Mengen kleiner Körner auf eine gewisse Menge größerer, in der Gerstenstärke

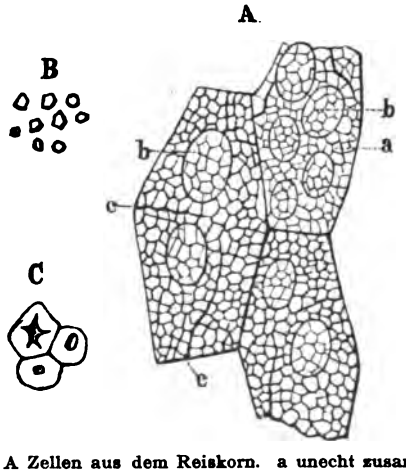
ist die Menge der kleinen Körner eine relativ größere. Wiesner nimmt jedoch Anstand, hierüber Zahlen zu geben.

Fig. 88.



Vergr. 300 mal. A stärkeführende Zelle aus dem Sameneiweiß des Hafers, a echt zusammengesetztes Stärkekorn, b c einfache Stärkekörner, d Protoplasmareste. B zusammengesetztes Korn. C Teilkörner. Z einfache Körner. C und Z etwas stärker vergrößert.

Fig. 89.



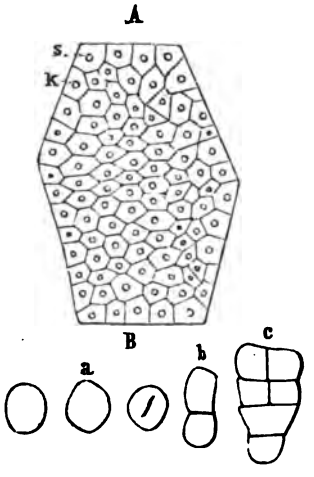
Vergr. A, B 300 mal. A Zellen aus dem Reiskorn. a unecht zusammengesetzter Stärke, b echt zusammengesetztes Stärkekorn, c Risse durch Eintrocknung des Gewebes hervorgerufen. B einzelne Körner von a und b. C dieselben stärker vergrößert.

3. Die Haferstärke besteht zum Teil aus zusammengesetzten Körnern; in der Mehrzahl sind 20—70 Teilkörner (nach Nägeli selbst

bis zu 300) zu einem ellipsoiden Konglomerat verbunden. Jedes Teilkorn ist polyedrisch, meist unregelmäßig drei- bis sechseckig. Die einfachen Körner unterscheiden sich deutlich von den Teilkörnern; sie haben eine runde oder tonnenförmige, niemals polyedrische Gestalt, da sie nie Bruchkörner sind. (Fig. 88.)

4. Die Reisstärke besteht ebenfalls aus zusammengesetzten und einfachen Körnern (Fig. 89). Die zusammengesetzten Körner bestehen aus 2 bis 100 Teilkörnern. Jedes Teilkorn ist polygonal begrenzt, meist fünf- oder sechseckig, hin und wieder dreiseitig und führt an Stelle des Kerns eine große polygonale, manchmal sternförmige Höhle. Die einfachen Stärkekörner der Reisstärke sind von Teilkörnern der zusammen-

Fig. 90.



Vergr. 300 mal. A stärkeführende Zelle aus dem hornigen Teile des Maiskornes. s einzelnes Stärkekorn, k Kern. B a einfache, b und c echt zusammengesetse Stärkekörner aus dem mehligen Teile des Maiskornes.

gesetzten Körner in keinerlei Weise zu unterscheiden. In den Zellen liegen die einfachen Körner dicht gedrängt nebeneinander, den von den zusammengesetzten Stärkekörnern freigelassenen Raum dicht erfüllend, und bilden so unecht zusammengesetzte Körnergruppen, die beim Zerfallen Bruchkörner geben.

5. Die Stärkekörner des Mais sind einfache, zusammengesetzte oder Bruchkörner. Im äußeren hornigen Teile des Maiskornes liegen die Körner dicht gedrängt nebeneinander, zu unechten Körnern verbunden. Im inneren, mehligen Teile ist die Mehrzahl der Körner einfach; einige wenige sind echt zusammengesetzt und bestehen dann aus 2—7 Teilkörnern. Die einfachen Körner sind rund, und zwar kugelig

oder ellipsoidisch, die Bruch- und zusammengesetzten Körner hingegen gerade und polyedrisch abgeplattet, sonst stimmen alle Körner im Bau überein. Die meisten Stärkekörner zeigen einen Kern; die trockenen sind von radialen, vom Kern ausgehenden Rissen durchsetzt. Schichten sind im unveränderten Korne nur hin und wieder zu sehen (Nägeli). Wiesner sah dieselben nicht (Fig. 90).

Für die Bestimmung der im Handel vorkommenden Stärkesorten mögen außerdem besonders empfohlen werden die für diesen Zweck zusammengestellten Tabellen über Form und Größenverhältnisse der verschiedenen Stärkearten von A. Tschirch (in der S. 506 erwähnten Arbeit) und von August Vogl, wie sie in L. v. Wagners Stärkefabrikation mitgeteilt werden.

Die Größe der Körner wird entweder mittels des Mikrometers bestimmt oder nach der sehr sicheren Wägungsmethode von Schön. Man verfährt nach derselben, wie folgt: Es wird eine kleine Menge trockenen Stärkemehls unter das Mikroskop gebracht und die Vergrößerung so eingerichtet, daß 20 Körnchen im Gesichtspunkte wahrgenommen werden. Die Umrisse derselben zeichnet man mittels eines Zeichenapparates auf Papier, dann verschiebt man den Objektträger, um eine neue Anzahl von Stärkekörnern abzuzeichnen, und wiederholt dies, bis man 100 Bilder hat; diese werden mit der Schere sorgfältig ausgeschnitten, gewogen und das Gewicht durch 100 dividiert. Man hat dann das Mittelgewicht eines Stärkebildes. Außerdem wägt man ein kreisrundes Stück desselben Papiers von bekanntem Durchmesser und kann nun den Durchmesser eines Papierstärkebildes und, wenn man die Vergrößerung in Rechnung zieht, den Durchmesser des Stärkekorns bestimmen.

Über die Größenverhältnisse der Stärkekörner wird von Märcker nach Wiesners Angaben folgende Zusammenstellung gegeben:

	Kleine Körner		Große Körner	
	Grenzwerte	Häufigster Wert	Grenzwerte	Häufigster Wert
Gerste	0·0016—0·0064	0·0046 mm	0·0108—0·0328	0·0203 mm
Weizen	0·0022—0·0082	0·0022 -	0·0111—0·0410	0·0282 -
Roggen	0·0022—0·0090	0·0063 -	0·0144—0·0475	0·0369 -
	Einzelne Körner		Zusammengesetzte Körner	
Kartoffeln	0·060 —0·100	0·070 mm	—	—
Hafer	0·003 —0·011	0·008 -	0·014 —0·054	0·031 mm
Reis	0·003 —0·007	0·005 -	0·018 —0·036	0·022 -
Mais	0·0072—0·0325	0·020 -	—	0·047 -

Außerdem wurde im Laboratorium des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland gefunden als:

Mittlerer Durchm.	der	Küstriner Stärke B.K.M.F. . . .	= 0,0355 mm
-	-	- Primastärke (Genthin)	= 0,0328 -
-	-	- Prima-Abfallstärke (Genthin) . .	= 0,0210 -
-	-	- Sekundastärke (Genthin)	= 0,0169 -
-	-	- bei der Gewinnung der Sekundastärke von der letzten Flute . .	= 0,0125 -
-	-	- und von den Außenbassins auf die Wiesen fortschwimmenden Körner .	= 0,0080 -

Die Bestimmung des Wassergehaltes der Stärke.

Der Wassergehalt der Stärke ist ein sehr verschiedener. Es enthält die mechanisch von Wasser befreite Kartoffelstärke, die „grüne" Stärke, noch etwa 48—53 Proz. Wasser. Gute Handelsstärke darf nicht mehr als 20 Proz. Wasser enthalten. Deshalb ist eine direkte Bestimmung des Wassergehaltes notwendig.

Die sicherste Methode der Wassergehaltsbestimmung ist die, daß man 10 g Stärke in einem verschließbaren Glasgefäß abwägt, sie erst eine Stunde bei 40—50° C. (ein sofortiges Erhitzen über 60° würde Verkleisterung hervorrufen) und dann 4 Stunden bei genau 120° C. trocknet, im Exsikkator erkalten läßt und wieder wägt. Der Gewichtsverlust gibt mit 10 multipliziert den Wassergehalt der Stärke in Prozenten an. Nach Bondonneau sollen durch Säuren, welche infolge von Gärung oder durch Zusatz bei der Fabrikation in die Stärke gelangt sind, bei dieser Wasserbestimmung Fehler von 2—3 Proz. vorkommen, indem sich beim Trocknen Zucker bildet, welcher $^1/_{10}$ seines Gewichtes an Wasser zurückhält. Dagegen stellte Saare (Zsch. Spiritusind. 1884, S. 595) fest, daß selbst ein Gehalt von 0,1 Proz. Schwefelsäure, wie ihn die Handelsstärke nie haben darf, die Wasserbestimmung nicht beeinträchtigt. Es wird zwar Zucker gebildet, aber in so geringer Menge, daß die von ihm zurückgehaltene Wassermenge nicht in Betracht kommt. Da aber die Zuckerbildung durch den von Bondonneau empfohlenen Zusatz von Ammoniak keineswegs gehindert wird, so ist derselbe unnütz, umsomehr als er die Trocknung um viele Stunden verzögert.

Da diese absolut beste und sicherste Methode der Wasserbestimmung für die Praxis zu viel Zeit in Anspruch nimmt, so hat man andere Methoden ersonnen, welche es gestatten, den Wassergehalt möglichst schnell mit einer für die Technik genügenden Genauigkeit zu bestimmen.

Die Methode von Scheibler (Dingl. 192, 504) beruht auf der Beobachtung, daß bei einer Mischung von 1 Teil Stärke mit 11,4 Proz. Wassergehalt mit 2 Teilen Alkohol von 90 Volumprozent (spezifisches Gewicht = 0,8339) beide Substanzen unverändert bleiben, während

feuchtere Stärke an Alkohol Wasser abgibt, trocknere dem Alkohol Wasser entzieht.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 41,7 g Stärke in ein mit Glasstopfen zu verschließendes Glas gewogen und mit 100 ccm Alkohol von 90° Tr. übergossen. Unter öfterem Nachschütteln läßt man dasselbe 1 Stunde stehen, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt das spezifische Gewicht des Filtrats. Den Wassergehalt der Stärke liest man alsdann in der von Scheibler berechneten nachstehenden Tabelle ab.

Wassergehalt des Stärkemehles Proz.	Grade Tralles	Spez. Gewicht des Alkohols	Wassergehalt des Stärkemehles Proz.	Grade Tralles	Spez. Gewicht des Alkohols	Wassergehalt des Stärkemehles Proz.	Grade Tralles	Spez. Gewicht des Alkohols
0	93·3	0·8226	22	86·4	0·8455	44	79·7	0·8643
1	93·1	0·8234	23	86·1	0·8465	45	79·5	0·8651
2	92·9	0·8243	24	85·8	0·8474	46	79·2	0·8658
3	92·6	0·8253	25	85·5	0·8484	47	78·9	0·8665
4	92·3	0·8262	26	85·2	0·8493	48	78·6	0·8673
5	92·0	0·8271	27	84·9	0·8502	49	78·4	0·8680
6	91·7	0·8281	28	84·6	0·8511	50	78·1	0·8688
7	91·4	0·8291	29	84·3	0·8520	51	77·8	0·8695
8	91·2	0·8300	30	84·0	0·8529	52	77·5	0·8703
9	90·9	0·8311	31	83·7	0·8538	53	77·3	0·8710
10	90·5	0·8323	32	83·4	0·8547	54	77·1	0·8716
11	90·1	0·8335	33	83·1	0·8555	55	76·8	0·8723
12	89·8	0·8346	34	82·8	0·8563	56	76·5	0·8731
13	89·5	0·8358	35	82·5	0·8571	57	76·3	0·8738
14	89·1	0·8370	36	82·2	0·8579	58	76·0	0·8745
15	88·7	0·8382	37	81·9	0·8587	59	75·7	0·8753
16	88·3	0·8394	38	81·6	0·8595	60	75·4	0·8760
17	88·0	0·8405	39	81·3	0·8603	61	75·2	0·8767
18	87·7	0·8416	40	80·9	0·8612	62	74·9	0·8775
19	87·4	0·8426	41	80·6	0·8620	63	74·6	0·8783
20	87·1	0·8436	42	80·3	0·8627	64	74·3	0·8791
21	86·7	0·8446	43	80·0	0·8635	65	74·0	0·8798

Scheibler hat auch ein Aräometer konstruiert, an welchem man den Wassergehalt direkt ablesen kann.

Die Wasserbestimmungsmethode von Saare (Saare, Fabrikation der Kartoffelstärke, S. 509) beruht darauf, daß das spezifische Gewicht der absolut trockenen Stärke immer gleich 1,65, d. h. 1 ccm Stärke = 1,65 g ist.

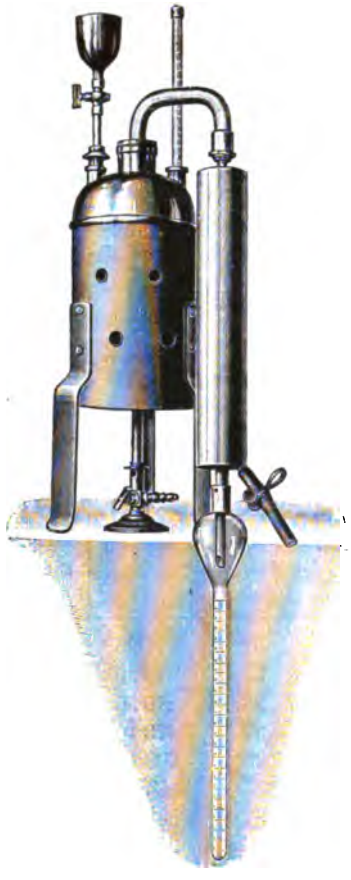
Wenn aber 1,65 g Stärke einen Raum von 1 ccm einnehmen, so nehmen 100 g Stärke den Raum von $\frac{100}{1,60} = 60,60$ ccm ein. Füllt man nun 100 g trockener Stärke in einen 256 ccm fassenden Meßkolben, so gebraucht man, um bis zur Marke aufzufüllen, 250 — 60,60 ccm oder 189,40 ccm oder g Wasser, und der Inhalt des Kolbens wiegt dann 289,40 g. Nimmt man aber an, daß die Stärke nicht trocken ist, sondern 20 Proz. Wasser enthält, so würden, da in 100 g 80 g trockener Stärke sind, welche einen Raum von $\frac{80}{1,65} = 48,5$ ccm einnehmen, die 100 g zu prüfender Stärke einen Raum von 48,5 + 20 ccm = 68,5 ccm ausfüllen. Man würde also, um bis zur Marke aufzufüllen, 250 — 68,50 = 181,5 ccm oder g Wasser brauchen, und der Inhalt des Kolbens würde nun 100 g + 181,5 g = 281,5 g wiegen; daraus folgt, daß das Gewicht des Kolbens um so geringer sein wird, je größer der Wassergehalt ist.

Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt. 100 g Stärke werden in einer Porzellanschale abgewogen, mit destilliertem Wasser zu einer Milch angerührt und in einen 250 ccm fassenden Kolben von bekanntem Gewicht gespült, dann wird bei 17,5° C. bis zur Marke aufgefüllt und der Kolben gewogen. Von dem Gewicht wird das des Kolbens abgezogen und der dem nun erhaltenen Gewicht entsprechende Stärkegehalt aus der folgenden Tabelle von Saare abgelesen.

Gefundenes Gewicht g	Wassergehalt der Stärke Proz.	Gefundenes Gewicht g	Wassergehalt der Stärke Proz.	Gefundenes Gewicht g	Wassergehalt der Stärke Proz.	Gefundenes Gewicht g	Wassergehalt der Stärke Proz.
289·40	0	283·10	16	277·20	31	271·25	46
289·00	1	282·70	17	276·80	32	270·90	47
288·60	2	282·30	18	276·40	33	270·50	48
288·20	3	281·90	19	276·00	34	270·10	49
287·80	4	281·50	20	275·60	35	269·70	50
287·40	5	281·10	21	275·20	36	269·30	51
287·05	6	280·75	22	274·80	37	268·90	52
286·65	7	280·35	23	274·40	38	268·50	53
286·25	8	279·95	24	274·05	39	268·10	54
285·85	9	279·55	25	273·65	40	267·75	55
285·45	10	279·15	26	273·25	41	267·35	56
285·05	11	278·75	27	272·85	42	266·95	57
284·65	12	278·35	28	272·45	43	266·55	58
284·25	13	277·95	29	272·05	44	266·15	59
283·90	14	277·60	30	271·65	45	265·75	60
283·50	15						

Die auf diese Weise ausgeführte Bestimmung gibt auf halbe Prozente richtige Resultate. Genauer werden dieselben noch, wenn man den Kolben nach dem ungefähren Auffüllen $^1/_2$ Stunde in einem größeren Gefäß mit Wasser von 17° C. stehen läßt und erst dann bis zur Marke auffüllt. Die Methode ist nur für die Untersuchung von Kartoffelstärke verwendbar.

Fig. 91.



Erwähnt werden mag endlich noch die von Bloch (Dingl. 211, 397) angegebene, mittels des von ihm konstruierten Apparates, des Fekulometers, auszuführende Bestimmungsmethode, die ebenfalls, wie dies der Name schon andeutet (fécule = Kartoffelstärke), nur für Kartoffelstärke berechnet ist. Sie basiert auf der Annahme, daß 10 g absolut trockener Stärke mit Wasser aufgerührt nach dem Absitzen immer den gleichen Raum von 17,567 ccm einnehmen. Enthält also die Stärke Wasser, so werden 10 g nicht mehr so viel Wasser aufnehmen, also einen entsprechend kleineren Raum nach dem Absitzen ausfüllen. Das Fekulometer liefert nach Bondonneau bei Stärke von guter Beschaffenheit gute Resultate, dagegen sehr schlechte, unzuverlässige bei Stärke, welche in Gärung gekommen ist oder Verunreinigungen enthält. Nach Saare ist das Grundprinzip, auf welchem der Apparat aufgebaut ist, falsch, da das Volumen, welches absolut trockene Stärke mit Wasser gemischt einnimmt, nicht immer gleich ist, sondern dies von der Größe der Körner abhängt. Außerdem müssen schon geringe Verunreinigungen ein verschiedenes Absitzen der Stärke verursachen. Bei Primastärke gibt das Instrument in der Regel 3—4 Proz. Wasser zu viel an, bei Stärke mit viel Stippen und verkleisterten Stärkekörnern viel zu wenig; es ist deshalb zur Untersuchung ungeeignet und nicht zu empfehlen.

Auf sehr einfache Weise läßt sich die Wasserbestimmung schnell

und sicher mit dem von J. F. Hoffmann konstruierten und dem Institut für Gärungsgewerbe in Berlin patentierten Wasserbestimmungs-Apparat[1]) (Fig. 91) ausführen.

Dieser besteht aus einem Destillierkolben, in welchem man die zu untersuchenden Substanzen mit Öl erhitzt, wodurch das darin enthaltene Wasser ausgetrieben wird. Die Dämpfe gehen durch das Destillierrohr und werden durch starke Kühlung wieder verdichtet, so daß sich Öl und Wasser in dem unter dem Kühlrohr angebrachten Meßrohr ansammeln, von dem dann der Wassergehalt direkt abgelesen wird. Nach Hoffmanns Vorschrift wird bei der Wasserbestimmung in Stärkemehl wie folgt verfahren:

50 g Stärke werden mit 400 ccm Terpentinöl, dem 10 ccm Toluol zugesetzt sind, in dem Destillierkolben bei 50° C. 5 Minuten erwärmt. Darauf erhitzt man in 5 Minuten auf 140° C. und hält bei dieser Temperatur, um sie alsdann in 4—5 Minuten auf 155° zu bringen. Dann entfernt man den Brenner, läßt auf 140° abkühlen und liest ab. Zu diesem Zwecke nimmt man das Meßrohr ab, rollt es einige Male zwischen den Händen hin und her, um das Absinken der am Glase anhaftenden Wasserteilchen zu bewirken, und liest an der Stelle ab, wo das Terpentinöl von dem darunter befindlichen Wasser geschieden ist, indem man als Korrektur für die im Öl schwebenden Wassertröpfchen zu der sofortigen Ablesung 0,2 ccm hinzuzählt. Die erhaltene Zahl ergibt mit 2 multipliziert den Prozentgehalt der Stärke an Wasser.

Die nach dieser Methode ausgeführten Wasserbestimmungen ergaben Resultate, welche mit den durch Trocknung im Trockenschrank erhaltenen sehr genau übereinstimmten.

Prüfung der Stärke auf Säure.

Man prüft die Stärke auf Säuregehalt, indem man auf die glatt gestrichene Stärkeprobe 1—3 Tröpfchen einer auf Bordeauxweinfarbe verdünnten gereinigten, neutralen Lackmuslösung bringt. Wird die Stärke zartblau oder dunkelviolett, so ist sie säurefrei, wird sie weinrot, so ist sie sauer, und wird sie ziegelrot, so ist sie stark sauer.

Zur Bestimmung der Säure werden nach Saare 25 g Stärke mit 25—30 ccm Wasser zu einem dicken Brei angerührt und unter starkem Umrühren mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge (1 ccm = 0,004 g SO_3) titriert. Die Endreaktion ist erreicht, wenn ein Tropfen der Stärkemilch, auf mehrfach gefaltetes Filtrierpapier aufgetragen, durch Lackmuslösung nicht mehr rot gefärbt wird. Als Kontrolle dient eine zu ebenso dicker Stärke-

[1]) Den Apparat (D.R.P. 130295) liefert die Glasbläserei des Instituts für Gärungsgewerbe, Berlin N. 65.

milch angerührte, neutral reagierende Stärkeprobe. Wurde beispielsweise bei 25 g Stärke 1,8 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge verbraucht, so sind für 100 g = 7,2 ccm erforderlich. Je nachdem für 100 g Stärke bis 5, bis 8 oder über 8 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge verbraucht werden, ist die Stärke „zart sauer", „sauer" oder „stark sauer".

Bestimmung der Klebfähigkeit der Stärke.

Je höher die relative Kleisterzähigkeit ist, um so größer ist die Klebfähigkeit der Stärke. Um die Kleisterzähigkeit zu prüfen, bestimmen Brown und Heron (Liebig, Ann. 199, S. 165) das Gewicht, welches erforderlich ist, um eine dünne Glasplatte in einen aus 3 g Stärke und 100 ccm Wasser hergestellten Kleister einsinken zu lassen. Dafert (Landw. Jahrb. 1896, S. 259) stellt die Zeit fest, welche eine gewisse Kleistermenge von bestimmter Konzentration braucht, um aus einer Kapillarröhre auszufließen. Thomson (Dingl. Bd. 261, S. 88) beurteilt die Zähigkeit nach der Tiefe, bis zu welcher ein aus einer Höhe von 30 cm fallen gelassener Fallkörper in den Kleister eindringt.

Eine mehr praktische Prüfung wird von Schreib (Kalender f. landw. Gewerbe 1899 nach Z. f. angew. Chem. 1888, S. 694) angegeben. Die Stärke wird mit Wasser angerührt zu einer Milch und über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner unter stetigem Umrühren fertig gekocht. Sobald der Kleister durchsichtig wird und gleich darauf anfängt aufzuschäumen, entfernt man ihn vom Feuer und rührt noch einige Zeit gut um. Das Kochen darf nicht über eine Minute dauern. Auf diese Art erhielt Schreib sehr gut vergleichbare Resultate. Bei Anwendung von 4 g Stärke auf 50 ccm Wasser soll eine normale Stärke einen nach dem Erkalten festen Kleister geben, der nicht aus dem Schälchen ausfließt.

Untersuchung auf Verunreinigungen und Verfälschungen des Stärkemehls.

Die Verunreinigungen des Stärkemehls bestehen meist aus Sand oder sogenannten Stippen, welche herrühren von Kohlenstaub, Ruß, Staub, Resten von Kartoffelschalen, Pilzmycel, abgestorbenen Algen, Holzteilchen, Fäden von Säcken etc., die Verfälschungen in dem Zusatz einer billigeren Stärkeart zu einer feineren, selten wohl in der Beimischung von Gips, Kreide und Schwerspat.

Zur Untersuchung auf Verunreinigungen verascht man entweder eine gewogene Menge Stärke, oder man löst sie und prüft den Rückstand. Die Lösung kann entweder, wenn es sich um unlösliche Mineralsubstanzen handelt (Sand), durch Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure erfolgen, oder durch Anwendung eines Malzauszuges nach Verkleisterung der Stärke.

Um die Art der Stippen festzustellen, betrachtet man den nach dem Verzuckern bleibenden Rückstand etwa bei 300-facher Vergrößerung unter dem Mikroskop.

Um die Anzahl der Stippen zu bestimmen, verfährt man nach Saare, wie folgt: Eine Probe der Stärke wird auf Papier ausgebreitet und glatt ausgestrichen. Dann legt man eine kleine Glasplatte von bekanntem Flächeninhalt (z. B. einen Objektträger) auf und zählt die darunter liegenden Stippen, mischt durch, wiederholt die Zählungen mehrmals und nimmt den Durchschnitt. Die Stippenzahl wird dann auf 1 qdcm Fläche umgerechnet.

Die Verfälschungen durch Zusatz von fein gepulverten Mineralsubstanzen sind in dem Rücksand der gelösten Stärke leicht zu erkennen. Um Verfälschungen durch Beimengung einer billigeren Stärkeart festzustellen, bedient man sich am besten des Mikroskops.

C. Die Untersuchung der Abfallprodukte.

Die Abfallprodukte bestehen aus den Rückständen, welche als Futtermittel verwendet werden (Pülpe), und dem Waschwasser, welches teilweise zur Düngung benutzt wird, oft aber auch unbenutzt wegfließt. Die Untersuchung dieser Produkte auf ihren Nähr- und Düngerwert gehört nicht hierher. Da aber wegen mangelhafter Leistungsfähigkeit der Sieb- und Auswaschvorrichtungen auswaschbare Stärke mit in die Pülpe übergeht, und bei schlechter Zerkleinerung durch Reibe und Mahlgang oder bei unvollkommener Aufschließung auf anderem Wege häufig größere Mengen von Stärke in den nicht zerrissenen oder unvollständig aufgeschlossenen Zellen als gebundene Stärke aufgespeichert bleiben, so ist eine öftere Untersuchung der Pülpe auf Stärke zur Kontrolle der Ausbeute in der Stärkefabrikation durchaus nötig.

Zur Untersuchung wird 1 kg Pülpe mit einer großen Menge Wasser durch ein Roßhaarsieb ausgewaschen, das ablaufende Wasser durch feinste Seidengaze gegossen, und die sich aus demselben absetzende Stärke auf einem Filter gesammelt, erst bei 50°, dann bei 120° C. getrocknet und gewogen. Der vollständig ausgewaschene Pülpenrückstand wird getrocknet und in einem Teil der lufttrockenen Substanz die absolute Trockensubstanz durch etwa vierstündiges Trocknen bei 100 bis 105° C. und nach einer der angeführten Methoden die darin noch enthaltene Stärke bestimmt. Die Gesamttrockensubstanz setzt sich zusammen aus dem gefundenen Trockensubstanzgehalt der ausgewaschenen Pülpe und der gefundenen auswaschbaren Stärke, die Gesamtstärke aus der durch die Analyse gefundenen gebundenen Stärke und der aus-

gewaschenen Stärke. Die Berechnung wird nach folgendem, Saares „Die Fabrikation der Kartoffelstärke“ entlehntem Beispiel ausgeführt:

Aus 1000 g Pülpe wurden = 1,9540 g auswaschbare Stärke = 0,195 Proz. erhalten. Die ausgewaschene Pülpe wog lufttrocken 198,9 g = 19,89 Proz. Es enthielten 100 g frische Pülpe = 19,89 g lufttrockene Substanz und 100 g lufttrockene Substanz = 84,36 g absolute Trockensubstanz. Die frische Pülpe enthielt demnach $\frac{19{,}89 \times 84{,}36}{100}$ = 16,78 Proz. völlig ausgewaschene, wasserfreie Pülpe und 16,78 + 0,195 = 16,975 Proz. absolute Trockensubstanz. Ferner wurden in 3 g der lufttrockenen ausgewaschenen Pülpe 52,0 Proz. Stärke gefunden. In der wasserfreien Substanz sind also $\frac{52{,}5 \times 100}{84{,}36}$ = 62,23 Proz., und in der frischen Pülpe $\frac{62{,}23 \times 16{,}78}{100}$ = 10,44 Proz. gebundener Stärke enthalten.

Der Prozentgehalt der Pülpetrockensubstanz an gebundener Stärke soll im allgemeinen 60 Proz. nicht übersteigen, derjenige der Gesamtstärke höchstens 5 Proz. an auswaschbarer Stärke betragen.

D. Die Untersuchung der bei der Stärkefabrikation zur Verwendung kommenden Hilfsrohstoffe.

Hier kommt hauptsächlich das zur Fabrikation benutzte Wasser in Betracht. Dasselbe muß farblos, geruchlos und frei von darin suspendierten Stoffen, auch möglichst frei von Eisenoxydulsalzen sein. Es darf ferner keine Fäulniserscheinungen aufweisen und auch nicht zu hart sein. Auf alle diese Eigenschaften hin ist demnach ein Wasser, welches in der Stärkefabrikation benutzt werden soll, vor seiner Verwendung zu prüfen. Was die Ausführung der betreffenden Untersuchung anlangt, so gibt hierüber das Kapitel über „Wasseruntersuchung“ in Bd. I Auskunft. Ebenso muß bezüglich der Prüfung der noch etwa zur Verwendung kommenden Chemikalien, Ätzalkalien, Soda, Salzsäure, schweflige Säure, auf ihre Reinheit auf die die Untersuchung dieser Stoffe behandelnden Abschnitte dieses Buches verwiesen werden.

Spiritus[1]).

Von

Dr. A. Ebertz in Hohenheim.

I. Untersuchung des Wassers.

Geprüft wird auf Aussehen, Geruch, Geschmack und Reaktion.

Qualitativ wird nachgewiesen: Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlor und Schwefelwasserstoff.

Die quantitative Bestimmung erstreckt sich auf: Trockensubstanz, Glührückstand, Kalk, Magnesia, Härte, Oxydierbarkeit.

Chloride und Sulfate werden auch nicht selten quantitativ bestimmt, die übrigen Stoffe nur in besonderen Fällen.

Im übrigen verweisen wir auf die Untersuchung des Wassers in Band I (S. 769 und 837).

Die mikroskopische Untersuchung[2]) erstreckt sich auf die Prüfung eines etwa vorhandenen Bodensatzes. Sie hat die für verunreinigtes Wasser charakteristische niedere Fauna und Flora und ferner das Vorhandensein organischer Reste zu berücksichtigen.

In der Brennerei kann jedes Wasser Verwendung finden, sofern es keine gärungsschädlichen Stoffe anorganischer oder organischer Natur enthält und frei von solchen Organismen ist, welche Gärung und Fäulnis erregen können. Das Wasser, welches in der Rektifikation zum Verdünnen des Weingeistes benutzt wird, soll von besonderer Reinheit sein.

---

[1]) Bei Bearbeitung dieses Kapitels wurde folgende Literatur benutzt: Bauer, Gärungstechnische Untersuchungsmethoden; Bücheler, Branntweinindustrie und Leitfaden für den landwirtsch. Brennereibetrieb; Durst, Preßhefefabrikation; Märcker-Delbrück, Handbuch der Spiritusindustrie; Post, Chem.-techn. Analyse; Zsch. für Spiritusindustrie.

[2]) Als Leitfaden ist zu empfehlen: C. Mez, Mikroskopische Wasseranalyse, Berlin 1898; ferner Lindner, Mikroskop. Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben, Berlin 1901.

II. Untersuchung der Rohmaterialien.

A. Stärkemehlhaltige Stoffe.

a) Bestimmung des Stärkemehls[1]).

1. Durch Inversion mit Salzsäure. Durch Inversion mit Säuren wird die Stärke in Dextrose übergeführt. Die zur Inversion geeignetste Säure ist die Salzsäure, die nach Märcker und Morgen, wie folgt, zu verwenden ist:

3 g Stärkemehl werden mit 200 ccm Wasser verkleistert und mit 15 ccm Salzsäure von 1,125 spez. Gew. $2^1/_2$ Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Zur Verhinderung der Wasserverdunstung genügt es, auf die Kochflaschen ein 0,5—1,0 m langes Glasrohr zu setzen. Nach dem Erkalten neutralisiert man die Salzsäure mit Kalilauge so weit, daß noch schwach saure Reaktion vorhanden, und füllt auf 500 ccm auf. In 25 ccm dieser Lösung bestimmt man die Dextrose nach S. 559.

9 Teile Stärke entsprechen theoretisch 10 Teilen Dextrose, und wäre zur Umrechnung der gefundenen Dextrose in Stärke demnach der Faktor 0,9 zu benutzen. Da die aus stärkemehlhaltigen Materialien gewonnene Stärke kein chemisch reiner Körper ist, wird der Dextrosewert derselben zu niedrig gefunden, und ist zur Umrechnung der Dextrose auf Stärkesubstanz nicht der Faktor 0,9, sondern ein etwas höherer zu verwenden. Märcker schlägt den Faktor 0,932 vor, als Mittel der von Sachse, Soxhlet, Ost, Lintner und anderen ermittelten Zahlen. Dieser Faktor findet nur dann Anwendung, wenn es sich um Bestimmung der wirklichen Stärkesubstanz handelt; kommen dagegen bei der Untersuchung die für die Brennerei ausnutzbaren gärungsfähigen Stoffe in Betracht, so ist der theoretische Faktor 0,9 zu verwenden.

Die Bestimmung der Stärke durch direkte Inversion ist nur möglich, wenn es sich um spelzenfreies Stärkemehl handelt. Bei Körnerfrüchten und Kartoffeln kann diese Methode nicht direkte Anwendung finden, da durch die Einwirkung der Säure nicht allein die Stärke, sondern auch Zellulose und andere Kohlehydrate in reduzierende Substanzen umgewandelt werden. Die Resultate würden deshalb viel zu hoch ausfallen und für die Praxis gänzlich unbrauchbar sein. Es kommen hier nachfolgend beschriebene Bestimmungsmethoden in Betracht, welche den Verhältnissen der Praxis möglichst Rechnung zu tragen suchen. Bei diesen Methoden werden neben der Stärke auch in den Materialien

[1]) Vgl. auch das Kapitel „Stärke“ in diesem Bande S. 494 ff. Bezügl. der weiter vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden verweisen wir auf Märckers Handbuch und Bauers Untersuchungsmethoden.

eventuell vorhandene Dextrine und Zuckerarten mit bestimmt; indessen sind die damit erhaltenen Resultate auch nicht einwandsfrei, da durch das nötige Kochen und mehr noch durch Anwendung von Hochdruck Pentosane in Lösung gehen, welche durch die nachfolgende Inversion in reduzierende, aber nicht gärungsfähige Pentosen umgewandelt werden.

2. Bestimmung unter Anwendung der Diastase. Für Verhältnisse, bei welchen die Materialien nicht unter Hochdruck gedämpft werden, für Preßhefefabriken, Kornbranntweinbrennereien und Brennereien, welche nach dem alten Verfahren arbeiten, ist folgende von Märcker angegebene Methode anzuwenden:

3 g des fein zermahlenen Materials werden mit 100 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde gekocht, auf 65° C. abgekühlt und mit 10 ccm Normalmalzextrakt (100 g Malz auf 1 l Wasser) versetzt, etwa 2 Stunden bei 65° C. gehalten, dann nochmals $^1/_2$ Sunde gekocht, wieder auf 65° C. abgekühlt und nochmals etwa $^1/_2$ Stunde mit 10 ccm Malzextrakt bei 65° C. gehalten, dann aufgekocht, abgekühlt und auf 250 ccm aufgefüllt. 200 ccm des Filtrats werden mit 15 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 invertiert, fast neutralisiert, auf 500 ccm gebracht und davon 25 ccm zur Zuckerbestimmung verwendet. Das Reduktionsvermögen des benutzten Malzextrakts ist festzustellen und in Rechnung zu bringen.

3. Bestimmung unter Mitwirkung des Hochdrucks (Reinke). Das neue Brennereiverfahren benutzt zur Aufschließung der stärkehaltigen Materialien den Hochdruck, welcher Substanzen, die bei dem alten Verfahren nicht in Betracht kamen, in gärungsfähige Stoffe umwandelt. Diesen Verhältnissen sucht das Reinkesche Verfahren Rechnung zu tragen, doch gibt es aus den bereits erwähnten Gründen etwas zu hohe Resultate[1]).

Die Ausführung der Untersuchung gestaltet sich folgendermaßen:

3 g der fein gepulverten Substanz werden im Metallbecher des Soxhletschen Dampftopfes mit 25 ccm 1-proz. Milchsäure und 30 ccm Wasser angerührt und zugedeckt im Dampftopf $2^1/_2$ Stunden auf $3^1/_2$ Atm. erhitzt (in Ermangelung eines Dampftopfes bedient man sich der Lintnerschen Druckflasche), dann mit 50 ccm heißen Wassers versetzt, nach dem Erkalten auf 250 ccm aufgefüllt und nach etwa $^1/_2$-stündigem Stehen und öfterem Umschütteln filtriert. 200 ccm des Filtrats werden mit 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,125) $2^1/_2$ Stunden lang im kochenden Wasserbad invertiert, fast neutralisiert, auf 500 ccm aufgefüllt und 25 ccm davon zur Zuckerbestimmung benutzt.

Lintner (Zsch. f. angew. Chemie 1898, 726) bringt die Verfahren von Reinke und Märcker kombiniert zur Anwendung. Die Stärkebestimmung nach Baumert-Bode (Zsch. f. angew. Chemie 1900,

[1]) Märcker zieht auch hier die Diastasemethode vor.

Hefte 43, 44) eignet sich weniger für die Zwecke der Spiritusindustrie als für die der Stärkefabrikation, da sie nur den wahren Stärkegehalt, nicht aber auch den Stärkewert der sonst noch in den Materialien enthaltenen löslichen Kohlehydrate angibt.

Märcker schlägt zur Bestimmung der nutzbaren Kohlehydrate in stärkehaltigen Materialien eine Diastase-Gärungsmethode vor, nach welcher die Materialien entsprechend den Verhältnissen der Praxis behandelt und die erhaltenen Maischen mit Reinzuchthefe vergoren werden sollen. Die Methode ist noch nicht genügend ausgearbeitet, um für die Untersuchung von Rohmaterialien sichere Resultate zu geben, wurde aber von Delbrück und Munsche (Zsch. f. Spiritusindustrie 1894, 202 und 209) für Reinstärken brauchbar gefunden.

4. Vorbereitung der Materialien. Die **Kartoffeln** werden zur Stärkebestimmung nach einem der oben beschriebenen Verfahren in folgender Weise vorbereitet: 1 kg einer guten Durchschnittsprobe wird in Scheiben zerschnitten, an der Luft getrocknet und auf einer Mühle grob zerkleinert. Eine Durchschnittsprobe dieser Substanz, in welcher eine Wasserbestimmung vorzunehmen ist, wird staubfein gemahlen. Zur staubfreien Zerkleinerung, welche zur Erlangung richtiger Resultate durchaus nötig ist, wird die nach Märckers Angaben vom Mechaniker Dreefs in Halle konstruierte Mühle benutzt (die Mahlung auf gewöhnlichen Laboratoriumsmühlen genügt nicht). 3 g der Feinsubstanz, deren Wassergehalt nochmals festzustellen ist, dienen zur Stärkebestimmung. Die gewonnenen Analysenergebnisse sind auf die ursprüngliche Substanz umzurechnen.

Für technische Zwecke hinreichend genau läßt sich der Stärkegehalt der Kartoffeln aus ihrem spezifischen Gewicht bestimmen. Die Ausführung dieser Bestimmung findet sich im Kapitel „Stärke" beschrieben (S. 498 ff.).

Für **Getreidearten** (Mais, Dari, Gerste, Roggen etc.) gestaltet sich die Ausführung der Stärkebestimmung auf chemischem Wege im allgemeinen in derselben Weise wie bei Kartoffeln. Eine genügend vorgetrocknete Durchschnittsprobe wird auf der Dreefsschen Mühle staubfein zerkleinert und nach einer der angegebenen Methoden weiterbehandelt. Eine vorherige Entfettung des Feinmehls im Soxhletschen Extraktionsapparat ist bei Mais empfehlenswert.

Bei **Abfällen der Stärkefabrikation** orientiert man sich durch die mikroskopische Prüfung über den Grad der Verunreinigung durch andere Stoffe. Ist diese sehr gering, so genügt eine Wasserbestimmung. Die Substanz wird zu diesem Zweck bei 50° C. eine Stunde lang vorgetrocknet, dann allmählich auf 120° C. erhitzt, bei welcher Temperatur noch 4 Stunden getrocknet wird.

Ist die Verunreinigung stärker, so ist eine Stärkebestimmung nötig, welche nach der Diastasemethode auszuführen ist. Verwendet werden 5 g Substanz.

b) Bestimmung sonstiger Bestandteile.

Die sonstigen Bestandteile der Kartoffeln haben für die Spiritusfabrikation nur einen untergeordneten Wert und unterliegen nicht der Bestimmung.

Eine Bestimmung der Stickstoffsubstanzen im Getreide, besonders im Malzgetreide, ist dagegen oft wünschenswert. Es genügt hier in weitaus den meisten Fällen eine Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Kjeldahl. Betreffs Trennung der Stickstoffverbindungen verweisen wir auf das Kapitel „Futtermittel“ (Bd. II).

B. Zuckerhaltige Rohmaterialien.

1. Zuckerrüben.

Die Bestimmung des Zuckers geschieht nach der Stammerschen Methode durch Polarisation (vergl. Kapitel „Zucker“ S. 390 ff.).

2. Melasse.

a) Bestimmung des Zuckers.

Durch die allgemein gebräuchliche Spindelung mit dem Baumé-schen Aräometer läßt sich der Zuckergehalt der Melassen nur höchst ungenau bestimmen, da die letzteren außerdem organische Nichtzuckerstoffe und Salze in sehr wechselnder Menge enthalten. 1 Grad Baumé entspricht 1,76 Graden des Ballingschen Saccharometers.

Auch die Polarisation (vergl. „Zucker“ S. 460), sowie die Bestimmung des Gesamtzuckers mit Fehlingscher Lösung nach vorhergegangener Inversion (S. 560) geben keine zuverlässigen Zahlen. Für die Zwecke der Spiritusfabrikation eignet sich am besten die Bestimmung des Zuckers durch die alkoholische Gärung. Gestattet diese Methode auch keinen Rückschluß auf die Art und die Mengenverhältnisse der in den Melassen enthaltenen Zucker, so gibt sie doch Aufschluß über die zu erwartende Alkoholausbeute und ermöglicht zugleich ein Urteil über die Gärfähigkeit der Melassen.

Den Gärversuch führt man nach Delbrück zweckmäßig in folgender Weise aus:

Man verdünnt 250 g Melasse mit Wasser zu 1000 g und stellt die Konzentration der Verdünnung mit dem Saccharometer fest. War die

Melasse alkalisch, so werden je 100 g dieser Maische mit Normalschwefelsäure soweit angesäuert, daß die Maische 0,3° Säure aufweist. Eine Probe wird unaufgekocht verwendet, eine andere wird gewogen, ½ Stunde gekocht und nach dem Erkalten wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebracht, eine dritte aufgekochte Probe wird mit 0,5 g Weizenkleie versetzt. Die drei Proben werden sodann in Destillierkolben mit aufgesetzten Gärverschlüssen mit Reinhefe vergoren (1 g Hefe pro Probe), bis kein Gewichtsverlust mehr statthat, und nach Zugabe von je 100 ccm Wasser in einen 100 ccm-Kolben abdestilliert. Im Destillat wird der Alkohol in Volumprozenten bestimmt (vergl. „Reife Maische") und die Alkoholausbeute auf 100 kg Melasse umgerechnet. 0,6783 l Alkohol entsprechen 1 kg Rohrzucker.

b) Prüfung auf Gärfähigkeit.

Die Schwergärigkeit, eine bei Melassen häufig zu beobachtende Erscheinung, soll nach den Untersuchungen von Märcker und Neale auf das Vorhandensein flüchtiger Fettsäuren, seltener salpetriger Säure, zurückzuführen sein. In freiem Zustand sind diese Säuren starke Hefengifte und wirken schon in sehr geringer Menge schädigend auf Vermehrungsfähigkeit und Gärkraft der Hefe ein.

Hat man durch die Gärprobe die Schwergärigkeit einer Melasse konstatiert, so verfährt man zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach Bauer folgendermaßen:

50 g Melasse werden mit 200 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, bis 100 ccm übergegangen sind. (Die Destillation darf nicht weiter getrieben werden, da sich später durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Lävulose Ameisensäure bildet.)

Das Destillat wird mit Barytwasser im geringen Überschuß versetzt und der Überschuß von Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in der Wärme gefällt. Nachdem noch aufgekocht wurde, wird abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand zuletzt im Platintiegel bei 130° C. getrocknet und gewogen. Hierauf wird der Rückstand zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht, bis er völlig weiß geworden ist. Nach Anfeuchten mit kohlensaurem Ammon und nochmaligem gelinden Glühen wird er als Baryumkarbonat gewogen. Die gefundene Menge $BaCO_3$ wird auf Ba umgerechnet und von der ersten Wägung abgezogen. Die Differenz entspricht der Menge der organischen Säuren.

Im Destillat läßt sich die Buttersäure durch den Geruch, die Ameisensäure durch alkalische Silberlösung und die salpetrige Säure durch Jodkaliumstärkelösung nachweisen.

Der Gehalt der Melassen an flüchtigen Säuren soll nach Neale 0,5 Proz. nicht übersteigen. Am häufigsten sind wohl Bakterien die Ursache der Schwergärigkeit. Effront gelang es durch Ausfällen der Bakterien mit Eiweiß und Tannin, die Schwergärigkeit der Melassen zu heben. Heinzelmann stellt deshalb die Ursache der Schwergärigkeit durch Gärversuche fest, welche, wie oben angegeben, ausgeführt werden können. Nur verwendet man zweckmäßig zu diesen Versuchen 500 ccm verdünnte Melasse und säuert bei einem Versuch vor dem Kochen die Melasse bis zu 0,6—0,7° an. In stärker angesäuerten Melassen werden die Bakterien durch Kochen leichter abgetötet. In die Gärflaschen gibt man je 2 g Reinhefe und 2,5 g Weizenkleie und läßt die Gärung bei 25° verlaufen. Nach 24, 48, 72 Stunden wird die entwichene Kohlensäure durch Wägung der Flaschen bestimmt und sodann der Vergärungsgrad mit dem Saccharometer festgestellt. Durch diese Versuche erhält man auch Anhaltspunkte dafür, wie die Melasse vor dem Anstellen zur Gärung zu behandeln ist.

In Melassen, welche größere Mengen Salpeter enthalten, kann durch eine von Bakterien hervorgerufene Reduktionsgärung salpetrige Säure gebildet werden, wodurch die Gärung unterdrückt oder doch wesentlich geschädigt wird. Die Bestimmung der Salpetersäure in den Melassen erfolgt nach den Verfahren von Ulsch oder Schlösing (Bd. I, S. 311 und 318).

C. Seltenere Rohstoffe.

In seltener zur Verwendung gelangenden stärkehaltigen Materialien wird die Stärkebestimmung in gleicher Weise ausgeführt, wie für Kartoffeln und Körnerfrüchte angegeben. Bei zuckerhaltigen Stoffen (Sorghumstengel, Zuckerrohrreste, Rosinen) kann man entweder den Extraktgehalt angeben, oder auch die Zuckerarten nach den bekannten Methoden (Rohrzucker nach erfolgter Inversion) bestimmen. Führen die Materialien Stärke und Zucker (Bataten), so erfolgt die Vorbereitung des Materials zur Untersuchung wie bei der Kartoffel. Die feingepulverte Substanz wird mit warmem Wasser extrahiert. In dem unlöslichen Teil bestimmt man die Stärke wie in den stärkehaltigen Stoffen; die mit Salzsäure invertierte Lösung dient zur Bestimmung des Dextrosewerts des Zuckers.

Die Topinamburknolle enthält außer Lävulose noch ein in heißem Wasser leicht lösliches Kohlehydrat, das Inulin, welches durch Inversion mit verdünnter Salzsäure in Lävulose übergeführt und als solche bestimmt wird. Nach Behrend und Wolfs werden 200 ccm Lösung mit 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,120) 20 Minuten im Wasserbad gekocht.

Am zweckmäßigsten ist es, seltenere Stoffe auf ihre Verwendbarkeit zur Spiritusfabrikation in der Weise zu prüfen, daß man durch einen Gärversuch direkt die Alkoholausbeute bestimmt, welche sich aus ihnen gewinnen läßt. 50 g des fein zerriebenen Materials werden mit ca. 300 ccm Wasser gekocht und dann bei 60° C. mit 50 ccm eines kalt bereiteten Grünmalzauszugs (1 : 5) verzuckert. Eine Wiederholung der Operationen des Kochens und Verzuckerns ist zweckmäßig (vergl. „Diastasemethode" S. 521). Nach der Verzuckerung wird auf 65° C. erwärmt, dann abgekühlt und auf 500 ccm aufgefüllt. Unter Zusatz von 5 g Preßhefe wird bei 30° C. vergoren, bis Gewichtsabnahme des Gärgefäßes nicht mehr stattfindet, und zur Bestimmung des Alkohols destilliert. Der aus dem verwendeten Malzauszug sich bildende Alkohol wird durch einen Gärversuch bestimmt und in Abrechnung gebracht.

III. Untersuchung der zur Malzbereitung dienenden Materialien (speziell der Gerste) und des Malzes.

A. Getreide.

Ausschlaggebend für den Wert der Gerste als Mälzungsmaterial für Brennereizwecke ist die Diastasemenge, welche sie beim Keimungsvorgange bildet. Die Ermittelung der Keimfähigkeit ist demnach eine der wichtigsten Prüfungen für die Beurteilung der Mälzereigerste. Nicht gekeimte Körner bedingen nicht nur einen Verlust an Diastase, sondern werden auch Veranlassung zur Entwicklung keimungs- und gärungsschädlicher Organismen.

Die Ausführung der Keimfähigkeitsbestimmung findet sich im Kapitel „Bier" beschrieben. Die Keimfähigkeit ist gut, wenn sie 95 Proz. und darüber, mittelmäßig, wenn sie 90—95 Proz., gering, wenn sie 80 bis 90 Proz., und schlecht, wenn sie weniger als 80 Prozent beträgt.

Des weiteren sind folgende Prüfungen des Malzgetreides vorzunehmen:

1. Beurteilung des Geruchs und des Aussehens. Der Geruch soll frisch, strohartig, nicht dumpf oder moderig sein. Schlecht geerntete Gerste, welche an den braunspitzigen, oft mit Schimmelanflug bedeckten und ausgewachsenen Körnern zu erkennen ist, besitzt eine mangelhafte Keimfähigkeit, welche sich durch längeres Lagern noch verschlechtert.

2. Ermittelung der Korngröfse durch Sortieren mittels Sieben von entsprechender Maschenweite. Verwendet wird der nach Angaben H. Vogels von Steinecker in Freising konstruierte Sortierapparat. Ungleichkörnige Gerste besitzt verschiedene Quellreife und zeigt ungleichmäßiges Wachstum.

3. Bestimmung der Reinheit durch Aussuchen der Unkrautsamen, sowie der zerschlagenen Körner, welche Veranlassung zur Schimmelbildung geben.

4. Mikroskopische Prüfung auf Schimmelpilze und andere keimungs- und gärungsschädliche Organismen. Solche Organismen kommen auf jeder normalen Gerste vor; nur ihr übermäßiges Vorhandensein ist zu beanstanden.

5. Bestimmung des Volumgewichts (Hektolitergewicht). In Benutzung sind: die sogen. Reichswage (allein eichfähig), die Getreidewage von Greiner und der Getreideprüfer von Brauer. Leichte Gersten von 62—65 kg hl-Gewicht sind für Brennereizwecke am geeignetsten, weil dieselben infolge ihres höheren Stickstoffgehalts im allgemeinen diastasereichere Malze geben als die schwereren.

6. Bestimmung der Feuchtigkeit. Frisch geerntete, feuchte Gerste keimt schlecht. Die zum Mälzen verwendete Gerste soll einen Feuchtigkeitsgehalt von 12 bis höchstens 14 Proz. besitzen.

7. Bestimmung des Stickstoffs nach der Kjeldahlschen Methode (vergl. die Angaben unter 5).

8. Säurebestimmung, auszuführen wie bei Grünmalz.

Andere Merkmale einer guten Gerste, die Feinschaligkeit, die mehlige Beschaffenheit des Korns, die helle Farbe u. s. w., auf welche der Brauer ein großes Gewicht legt, sind für die Beurteilung der Brennereigerste von untergeordneter Bedeutung.

Durch die Ausführung einer Probemälzung erlangt man den sichersten Aufschluß über die Brauchbarkeit einer Gerste für Mälzereizwecke.

Andere Körnerfrüchte werden in Deutschland nur selten zur Malzbereitung benutzt. Bei ihrer Beurteilung wird im allgemeinen nach denselben Grundsätzen zu verfahren sein wie bei der Gerste.

B. Grünmalz.

Um die Verwendbarkeit und Güte des Grünmalzes festzustellen, wird man sich bei einiger Übung in den meisten Fällen mit einer Beurteilung desselben nach äußeren Merkmalen begnügen können.

Gutes Grünmalz muß frei von Schmutz und Schimmel sein und soll einen angenehmen, gurkenartigen, nicht moderigen oder säuerlichen Geruch besitzen.

Die Blattkeime sollen bei gleichmäßiger, kräftiger Entwicklung die anderthalb- bis zweifache Kornlänge erreichen. Die Wurzelkeime sollen die doppelte bis $2^1/_2$-fache Kornlänge haben und frisch und glänzend, nicht welk erscheinen.

Abhängig von der genügenden Entwicklung der Blatt- und Wurzelkeime ist die gute Auflösung des Malzes, welche daran erkenntlich ist, daß das Endosperm eine mehlige, leicht zerreibliche Masse bildet, die speckige Stellen nicht mehr aufweist.

Fremde Samen und ungekeimte Körner sollen wenig vorkommen; zertretene und in den Wurzeln verfilzte Körner, welche die Schimmelbildung begünstigen, sollen fehlen.

1. Bestimmung der verflüssigenden und verzuckernden Kraft des Malzes. Von allen Untersuchungen des Grün- und Darrmalzes ist diese die wichtigste. Von Effront ist zur Bestimmung des Fermentativvermögens nachfolgend beschriebenes Verfahren ausgearbeitet worden, welches Bücheler (Leitfaden für den Landwirtsch. Brennereibetrieb, S. 252) zur bequemeren Ausführung in einigen Punkten modifizierte.

Bestimmung der verzuckernden Kraft. Bereitung des Malzextrakts. 6 g Malz (Grünmalz zerquetscht, Darrmalz geschroten) werden mit 100 ccm Wasser eine Stunde lang bei 60° C. im Wasserbad digeriert, dann abgekühlt und filtriert. Das Filtrat dient zur Bestimmung der verzuckernden und verflüssigenden Kraft.

Ausführung der Bestimmung. 2 g Effrontscher löslicher Stärke[1]) werden durch Aufkochen zu 100 ccm Wasser gelöst (die Lösung ist immer frisch zu bereiten), davon 50 ccm mit 107,5 ccm Wasser verdünnt und hierzu 2,5 ccm des Malzauszugs gesetzt. Hierauf wird eine Stunde lang im Wasserbad bei 60° C. verzuckert, sodann rasch zum Kochen erhitzt und wieder abgekühlt.

Man gibt nun in die Reagensgläser des Reischauerschen Sterns je 2 ccm Fehlingscher Lösung und hierzu verschiedene Mengen der verzuckerten Lösung (3, 4, 5, 6 ccm u. s. f.), worauf der Stern 10 Minuten lang in ein kochendes Wasserbad gestellt wird. Man sucht alsdann das Gläschen aus, in welchem die Kupferlösung eben entfärbt ist, und setzt einen neuen Versuch mit engeren Intervallen von 0,25 zu 0,25 ccm an. Die zur Reduktion von 2 ccm Fehlingscher Lösung erforderliche Anzahl Kubikzentimeter der mit Malzextrakt behandelten Stärkelösung bezeichnet Effront als Verzuckerungszahl des betreffenden Malzes.

Bücheler gibt für Gerstengrünmalze folgende Verzuckerungszahlen an:

4— 5 ccm	vorzügliches Malz,
6— 7 -	gutes Malz,
7— 9 -	mangelhaftes Malz,
9—12 -	schlechtes Malz.

[1]) Die Effrontsche lösliche Kartoffelstärke (1 kg kostet 14 Mark!) sowie der Reisstärketypus Effronts sind zu beziehen von Dr. H. König & Co., Chemische Fabrik, Leipzig. Es kann auch die Lintnersche lösliche Stärke verwendet werden.

Brennereidarrmalze liefern, entsprechend ihrem sehr niederen Wassergehalt, noch etwas bessere Verzuckerungszahlen. Solche von 3,5—3,8 sind häufig, 4—5 ccm bezeichnet noch ein gutes Darrmalz, während Verzuckerungswerte von 6 und 7 ccm schon ungenügend sind.

Bestimmung der verflüssigenden Kraft. Zu dieser Bestimmung wird Hoffmannsche Reisstärke verwendet, welche mit dem Effrontschen Reisstärketypus einzustellen ist. Die Stärke reagiert mehr oder weniger alkalisch und muß durch Zusatz einer festzustellenden Menge $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure in der Weise mit dem Stärketypus in Übereinstimmung gebracht werden, daß die Resultate gleich ausfallen. Der Effrontsche Stärketypus erfordert den Zusatz von 3,8 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure auf 40 g Stärke.

40 g der eingestellten Stärke werden mit etwas Wasser verrieben und quantitativ in einen 100 ccm-Kolben gespült, welcher bis zur Marke aufgefüllt wird. Von der durch Schütteln gut gemischten Stärkemilch mißt man je 5 ccm in 6 numerierte Reagensgläser ab und gibt in jedes eine bestimmte Menge des obigen Malzinfuses (1 ccm, 1,5 ccm, 2 ccm etc.).

In einem Wasserbad werden inzwischen 6 gleichnumerierte Reagensgläser mit je 14 ccm destillierten Wassers auf 80° C. erwärmt. Alsdann bringt man der Reihe nach ein Glas nach dem andern auf offener Flamme zum Kochen, gießt in das kochende Wasser das in der Nummer korrespondierende Glas, welches den Malzauszug mit der Stärke enthält, spült mit 1 ccm Wasser nach und rührt mit einem Glasstab gut um. Die so beschickten Gläser werden sofort in das 80° C. warme Wasserbad zurückgebracht und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach Ablauf dieser Zeit nimmt man wieder ein Reagensglas nach dem anderen heraus, rührt mit dem Glasstab nochmals gut durch, stellt sie 5—10 Minuten lang in kochendes Wasser, kühlt rasch auf 15° C. ab und konstatiert durch langsames Ausgießen der einzelnen Gläser den Verflüssigungsgrad. Wenn der Inhalt eines Glases leicht ausfließt, ohne Knollen zu enthalten, so geben die in diesem Glas enthaltenen Kubikzentimeter Malzextraktlösung die dem Malze zukommende Verflüssigungszahl an.

Normal entwickelte Grün- und Darrmalze haben meist ein Verflüssigungsvermögen von 2—2,5 ccm, ganz lang gewachsene Schwelkmalze und vorsichtig gedarrte Malze bisweilen ein solches von 1—1,5 ccm. Werden bei Grünmalz 3,5—4 ccm verbraucht, so liegt schon ein Malz von zweifelhafter Beschaffenheit vor.

Die Fermentativkraft des Malzes setzt sich zusammen aus der verflüssigenden und verzuckernden Kraft. Grünmalze, welche gut verflüssigen und verzuckern, werden daher immer eine gute Vergärung der

Maische gewährleisten; Malze mit zweifelhafter Verflüssigungskraft werden nur dann eine befriedigende Gärung geben, wenn sie ein hohes Verzuckerungsvermögen besitzen.

Beim Darrmalz wird durch das Darren das Verflüssigungsvermögen sehr wenig, dagegen das Verzuckerungsvermögen sehr stark geschädigt, so daß ein Darrmalz von 1,5 ccm Verflüssigung nur dann als gutes zu bezeichnen ist, wenn es gleichzeitig ein Verzuckerungsvermögen von 4—5 ccm besitzt.

Bestimmung des Stärkeverflüssigungsvermögens nach Lintner u. Solliet: Zsch. f. ges. Brauwesen 1903, S. 329.

2. Bestimmung der Säure. Die Höhe des Säuregehaltes eines Malzes ist nicht nur abhängig von der Qualität der Gerste, sondern sie wird nicht zum wenigsten durch die Art und Weise der Verarbeitung der letzteren beeinflußt. So besitzen wir in der Kenntnis des Säuregehaltes einen nicht zu unterschätzenden Faktor für die Beurteilung der Mälzereiarbeit. Ein anormaler Säuregehalt kann zurückzuführen sein auf zu langes Weichen und nicht genügendes Wechseln des Weichwassers, auf Unreinlichkeit der Tenne, auf nachlässiges Wenden und Führen des Malzhaufens bei zu hoher Temperatur.

Da in den angezogenen Fällen der Säurezuwachs hauptsächlich auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen ist, kann die mikroskopische Prüfung (auch der Geruch) des Malzes schon einen deutlichen Hinweis auf eine anormale Säuerung bieten.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes werden nach Prior 50 g fein zerquetschtes Grünmalz mit 250 ccm Chloroformwasser (erhalten durch Schütteln von destilliertem Wasser mit einem Überschuß von Chloroform und Abgießen von dem letzteren) während 14 Stunden bei Zimmertemperatur digeriert. Alsdann wird filtriert und in 50 ccm des wäßrigen Auszugs durch Titration mit $^1/_{10}$ Normallauge unter Verwendung von rotem Phenolphtalein als Tüpfelindikator die Gesamtacidität bestimmt.

Dieses Reagens wird durch eine Spur Säure und primäre Phosphate sofort entfärbt, während es gegen sekundäre Phosphate sehr unempfindlich ist. Das rote Phenolphtalein, das jedesmal frisch zu bereiten ist, wird durch Zusatz von 10—12 Tropfen der Luckschen alkoholischen Phenolphtaleinlösung (1 Tl. Phenolphtalein in 30 Tl. Weingeist von 90 Vol.-Proz. gelöst) und 0,2 ccm $^1/_{10}$ Normallauge zu 20 ccm kohlensäurefreiem Wasser erhalten. Zur Prüfung der Flüssigkeit wird auf eine mit napfförmigen Vertiefungen versehene Porzellanplatte mit einem Glasstab ein Tropfen des Indikators gebracht und ein gleich großer Tropfen der Flüssigkeit zugesetzt. Tritt Entfärbung ein, so ist die Neutralisation der Säuren noch nicht beendet, man muß also noch mehr Lauge zur Flüssigkeit geben. Die Neutralisation ist als beendet zu

betrachten, wenn ein Tropfen des Indikators, mit 2 Tropfen der neutralisierten Flüssigkeit versetzt, noch eine deutliche Rotfärbung aufweist. Die Acidität ist auf Trockensubstanz zu berechnen und kann in Gewichtsprozenten Milchsäure oder in ccm Normalalkali angegeben werden.

Prior fand für normale Grünmalze folgende Säurezahlen, berechnet auf 100 g Trockensubstanz und ausgedrückt in $^1/_{10}$ ccm Normalalkali:

Grünmalz aus	
Taubergerste:	Böhm. Gerste:
66,48 ccm	62,35 ccm
Nach dem Abschwelken:	
82,31 ccm	70,91 ccm

3. Wasserbestimmung. Eine gut gemischte Durchschnittsprobe des Malzes wird mittels eines Wiegemessers, wie es in der Küche Verwendung findet, ganz fein zerschnitten. Hierauf wird die zur Analyse bestimmte Menge zwischen 2 großen Uhrgläsern genau abgewogen und in einem evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure vorgetrocknet. Nach 1—2-tägigem Verweilen im Exsikkator wird das Malz in einem Trockenschranke, dessen Temperatur jedoch während der ersten Stunden 50° C. nicht überschreiten darf, bei 100—105° C. von dem Reste seiner Feuchtigkeit befreit, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen.

Die Bestimmung des Extraktgehaltes wird nach der für Darrmalz angegebenen Methode vorgenommen, doch ist dieselbe für die Beurteilung des Malzes ohne Belang.

Die stickstoffhaltigen Substanzen werden, wenn nötig, nach den bekannten Methoden bestimmt.

C. Darrmalz.

Die Untersuchung des Darrmalzes, welches in der Preßhefefabrikation Verwendung findet, erfolgt nach den im Kapitel „Bier" und im Abschnitt „Grünmalz" angegebenen Methoden. Zur Bestimmung gelangen: Fermentativvermögen, Extrakt, Wasser, Säure, Protein.

Für Brennereizwecke sollen die Malze sehr licht abgedarrt sein (Pilsener Typus) und einen hohen Protein- und Diastasegehalt besitzen. Der Extraktgehalt ist durchschnittlich niedriger als bei Brauereimalzen und beträgt etwa nur 68—74 Proz. in der Trockensubstanz. Der Wassergehalt soll 6 Proz. nicht übersteigen.

Im übrigen soll das Malz gute Auflösung besitzen, frei von Schimmel und anderen Verunreinigungen sein und möglichst wenig nicht gekeimte und beschädigte Körner aufweisen.

IV. Untersuchung der Maischen.

A. Untersuchung der verzuckerten (süßen) Maische.

Zu allen Untersuchungen dient eine gute Durchschnittsprobe der Maische, welche vor dem Zusatz der Hefe zu entnehmen ist.

a) Qualitative Prüfung.

1. Prüfung mittels Jodlösung. Die Maischeprobe wird durch ein Faltenfilter oder einen trockenen Filtrierbeutel vollkommen klar filtriert, indem man die noch trüben ersten Filtrate wiederholt in den Beutel zurückgießt. Das klare Filtrat dient zur Prüfung des Verlaufs des Zuckerbildungsvorganges mit Jodlösung.

Die Jodprobe gründet sich auf die Eigenschaft der einzelnen beim Abbau des Stärkemoleküls durch die Diastase entstehenden Verzuckerungsprodukte, mit Jod Verbindungen einzugehen, welche charakteristische Farbenunterschiede aufweisen.

Die Abbauprodukte der Stärke geben mit Jod folgende Farbenreaktionen:

Stärke: blau,
Amylodextrin: violett,
Erythrodextrin: rot bis braunrot,
Achroodextrin: farblos,
Maltose: farblos.

Nach Kruis wird die Jodprobe zweckmäßig in folgender Weise ausgeführt: Die Jodlösung wird hergestellt, indem man 1 Teil Jod und 2 Teile Jodkalium in destilliertem Wasser zu einer braunroten Flüssigkeit auflöst. Zur Prüfung verdünnt man dann die konzentrierte Jodlösung noch soweit mit destilliertem Wasser, bis sie eine sattgelbe Farbe angenommen hat. In ein Probiergläschen, welches etwa zu $^1/_4$ mit destilliertem Wasser gefüllt ist, bringt man nun mehrere Tropfen der klar filtrierten Maische, mischt gut durch und setzt dann tropfenweise die verdünnte Jodlösung hinzu, indem man nach jedem Tropfen mischt und die Farbenänderung der Flüssigkeit im Probiergläschen beobachtet. Die ersten Tropfen der Jodlösung werden in der verdünnten Maische entfärbt, und man setzt den tropfenweisen Zusatz der Jodlösung solange fort, bis die Flüssigkeit entweder deutlich gelb erscheint (normale Verzuckerung), oder bis eine durch einen oder zwei Tropfen Jodlösung entstandene Rotfärbung eine mangelhafte Verzuckerung anzeigt; in diesem Falle wird noch weiter Jodlösung zugesetzt und beobachtet, ob die rote Färbung nicht in eine violette übergeht, was eine sehr schlechte Verzuckerung bedeuten würde.

Durch vorsichtigen Zusatz der Jodlösung ist es also möglich, sämtliche Verzuckerungsprodukte nebeneinander nachzuweisen, da dieselben eine verschiedene Bindungsenergie für Jod zeigen, und zwar eine um so größere, je näher sie der Maltose stehen.

Bei der Ausführung der Jodprobe ist noch darauf zu achten, daß die Maische vollständig abgekühlt ist und der Jodzusatz so lange zu erfolgen hat, bis die Farbe der Jodlösung in der Probe auftritt.

2. Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke und Zerkleinerung des Materials. Die beim Filtrieren der Maische im Filtrierbeutel zurückbleibende Masse wird in ein genügend großes Gefäß gebracht, mit Wasser angerührt und einige Zeit stehen gelassen, bis sich die schwereren Bestandteile zu Boden gesetzt haben; hierauf wird das Wasser mit den darin suspendierten leichteren Bestandteilen abgegossen. Das Aufschlämmen und Dekantieren wird mehrmals wiederholt, bis ein aus unzerkleinerten Kartoffelstücken oder unaufgeschlossenen Maiskörnern, Malzkörnern und Schalen bestehender Rückstand resultiert, welcher ein Urteil über die stattgehabte Aufschließung und Zerkleinerung des Materials gestattet.

Die unaufgeschlossene Stärke, welche sich mit den gröberen Bestandteilen zu Boden gesetzt hat, ist mit Jodlösung nachzuweisen. Ein Teil dieser Stärke wird immer vom Malze herrühren; denn sie kann, da sie nicht gedämpft, sondern nur der zu einer vollständigen Verkleisterung unzureichenden Maischtemperatur ausgesetzt wird, während des Maischprozesses von der Diastase nicht genügend angegriffen werden. Durch die mikroskopische Prüfung läßt sich leicht Aufschluß über die Natur der nicht gelösten Stärke erhalten.

Die Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke kann auch in der Weise erfolgen, daß man den mit Maische halbgefüllten Beutel durch Zusammendrehen kräftig auspreßt und die abgepreßte Flüssigkeit mit Wasser in einen hohen Zylinder gibt. Die nach einiger Zeit sich zu Boden setzende Stärke wird durch Dekantieren mehrmals ausgewaschen und durch Jodlösung nachgewiesen.

b) Quantitative Prüfung.

1. Bestimmung der unaufgeschlossenen Stärke. Nach Märcker werden 1000 g Maische in eine 8—10 l fassende Flasche gespült; alsdann wird soviel Wasser zugegeben, daß noch ein kräftiges Schütteln möglich ist. Nach mehrmaligem, kräftigem Durchschütteln läßt man 24 Stunden stehen — später geht das Absitzen besser von statten — zieht die über dem Rückstande stehende klare Flüssigkeit mittels eines Hebers ab, gießt auf ersteren frisches Wasser und dekantiert in dieser Weise etwa 10-mal, bis die löslichen Stoffe, darunter Maltose und

Dextrin, fast vollständig aus dem unlöslichen Rückstande extrahiert sind. Der Rückstand wird alsdann auf ein Filter gebracht, hier weiter mit Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther ausgewaschen, in noch feuchtem Zustande von dem Filter sorgfältig abgelöst, bei 105° getrocknet und gewogen. 3 g des fein zerkleinerten Rückstandes dienen zur Bestimmung der Stärke nach der Diastasemethode (S. 521). Die Anwendung von Hochdruck oder die direkte Inversion mit Salzsäure würde zu hohe Resultate ergeben, also die Aufschließung schlechter erscheinen lassen, als sie tatsächlich wäre.

Bauer gibt eine einfachere Methode der Trennung durch Diffusion an:

Ein Trichter, dessen Hals so weit abgeschliffen ist, daß die Spitze des Papierfilters frei herausragt, wird in ein mit reinem Wasser gefülltes Becherglas gesetzt, so daß die Filterspitze eben in die Flüssigkeit taucht. Das vorher bei 110° getrocknete und gewogene Filter wird nun mit der gut gemischten Maische gefüllt. Die konzentriertere Flüssigkeit sinkt herab, während die Maische durch Aufnahme von Wasser verdünnter wird. Durch oftmaliges Wechseln des Wassers und Decken des Niederschlages kann man schließlich die letzten Reste der löslichen Stoffe aus demselben entfernen. Der Rückstand wird mit dem Filter bei 105° getrocknet und gewogen; das Gewicht des Filters ist in Abzug zu bringen.

3 g des fein gepulverten Rückstandes dienen zur Stärkebestimmung nach der Diastasemethode.

2. Saccharometrische Prüfung. Zur Ermittelung der Gesamtmenge der in der Maische gelösten Stoffe dient das Ballingsche Saccharometer (S. 414). Die Skala dieses Instrumentes gibt an, wieviel Gewichtsteile Rohrzucker bei einer Temperatur von 17,5° C. in 100 Gewichtsteilen Flüssigkeit enthalten sind. Da nun die aus stärkemehlhaltigen Rohmaterialien hergestellten Maischen nicht reinen Zucker, sondern ein Gemenge von Maltose, Dextrin und anderen, nicht gärungsfähigen Stoffen enthalten, so ist die Saccharometeranzeige keineswegs ein absolut genauer Ausdruck für den Gehalt der Maische an löslichen Stoffen; Maischen aus stärkemehlhaltigen Stoffen besitzen in der Regel einen etwas höheren, solche aus Melasse einen niedrigeren Trockensubstanzgehalt, als ihn das Saccharometer angibt. Für die Praxis liefert das Saccharometer jedoch genügend brauchbare Resultate und ist infolge seiner vielseitigen Verwendbarkeit als Kontrollinstrument im Brennereibetrieb unentbehrlich geworden.

Das Verhältnis zwischen Saccharometeranzeige und dem wirklichen Gehalt der Maische an gärungsfähigen Stoffen nennt man den Reinheitsquotienten der Maische. Die nötigen Angaben hierüber findet man weiter unten.

Bei der Handhabung des Saccharometers sind folgende Vorsichtsmaßregeln zu beobachten:

a) Die vorher abzukühlende Maische ist, um eine Verdunstung zu vermeiden, im bedeckten Gefäße zu filtrieren. Zum Filtrieren benutzt man am besten den von Delbrück angegebenen Apparat. Dieser besteht aus einem mit Deckel und Ablaßhahn versehenen Blechzylinder, in welchem ein gestrickter Beutel als Filter aufgehängt ist[1]). Der Beutel darf natürlich nur in reinem und trocknem Zustande benutzt werden.

b) Zur Prüfung wurde früher das nach mehrmaligem Zurückgießen der ersten trüben Anteile erhaltene, vollständig klare Filtrat verwendet. Für die Zwecke der Ausbeuteberechnung ist es jedoch richtiger, die Prüfung im trüben Filtrate auszuführen, da durch die Mehranzeige des Saccharometers in der trüben Würze die während der Gärung noch stattfindende Nachaufschließung des Stärkemehls mit Berücksichtigung findet.

c) Das Saccharometer muß rein und trocken sein und ist langsam in die Flüssigkeit einzusenken.

d) Das Ablesen geschieht in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels. Da Oberflächenspannung das Resultat irritiert, ist der Zylinder nicht vollständig zu füllen.

e) Die Spindelung ist bei der auf dem Instrumente angegebenen Normaltemperatur vorzunehmen. Kann diese Temperatur nicht eingehalten werden, so ist eine Korrektion vorzunehmen, welche bei 20-proz. Maischen für 2° R. etwa 0,1° Bllg. beträgt. Für niedrigere Wärmegrade als die Normaltemperatur sind die ermittelten Korrektionen von der Saccharometeranzeige in Abzug zu bringen, für höhere aber müssen sie zugezählt werden.

Die mit Thermometer versehenen Saccharometer tragen die Korrektur auf der Thermometerskala.

f) Es ist empfehlenswert, das Saccharometer vor dem Gebrauch mittels einer Zuckerlösung von bekanntem Gehalt zu prüfen, da im Handel Instrumente vorkommen, welche nicht richtig konstruiert sind.

Für genauere Untersuchungen sind feine Normalinstrumente mit weiter Einteilung im Gebrauch, welche noch ein genaues Ablesen bis auf $^1/_{30}$ Proz. gestatten. Besser noch wird in diesem Fall das spezifische Gewicht der Maische mit der Westphalschen Wage oder dem Pyknometer bestimmt und die entsprechende Saccharometeranzeige in der Tabelle von K. Windisch[2]) ermittelt. Zu dieser Bestimmung können nur klare Filtrate verwendet werden.

---

[1]) Der Apparat ist zu beziehen von der Geschäftsstelle des Vereins der Spiritusfabrikanten in Berlin N., Seestraße.

[2]) K. Windisch, Tafel zur Ermittelung des Zuckergehaltes wäßriger Zuckerlösungen, Berlin 1896. Einen Auszug der Tabelle bringt das Kapitel „Wein".

3. Bestimmung von Maltose und Dextrin. Durch die Ausführung dieser Bestimmungen gewinnt man einerseits einen Überblick über den Verlauf des Zuckerbildungsvorganges, anderseits ist sie nötig, um die Gesamtmenge der gärungsfähigen Stoffe in der Maische festzustellen. Nach Märcker enthalten die Maischen bei normaler Verzuckerung auf 80,9 Teile Maltose 19,1 Teile Dextrin, d. h. ein Verhältnis von 4,2 Maltose zu 1 Dextrin; dieses Verhältnis wird in der Praxis jedoch nicht immer erreicht.

Zur Bestimmung der Maltose verdünnt man 10 g klares Maischfiltrat auf 250 ccm und benutzt 25 ccm der Verdünnung zur Bestimmung des Reduktionswertes nach S. 560.

Zur Bestimmung der gesamt vorhandenen Kohlehydrate werden 10 g Maischfiltrat mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit 15 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 $2^1/_2$ Stunden lang im kochenden Wasserbade invertiert. Hierauf wird mit Natronlauge fast neutralisiert, zu 500 ccm aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. 25 ccm des Filtrats dienen zur Bestimmung der gebildeten Dextrose nach S. 559.

Die für die Zuckerbestimmungen einzuhaltende Verdünnung der Maischen richtet sich lediglich nach der Konzentration der letzteren und ist vielleicht für sehr dünne oder extrem dicke Maischen etwas anders zu wählen.

Durch die Anwesenheit von Phosphaten, welche mit der alkalischen Kupferlösung Niederschläge geben, wird eine kleine Ungenauigkeit der Reduktionsbestimmungen entstehen. Man vermeidet diese, indem man der verdünnten Maische einige Tropfen Bleiessig zusetzt und den Bleiüberschuß durch Schwefelsäure wieder entfernt.

Die gefundene Menge Dextrose, auf Prozente umgerechnet, gibt man als Dextrosewert der Gesamtmenge der vergärbaren Stoffe an. Das Dextrin wird aus den gefundenen Werten für Dextrose und Maltose ermittelt, indem man mittels des Faktors 1,053 die gefundene Menge Maltose in Dextrose umrechnet (also den Dextrosewert der Maltose bestimmt) und diese Zahl von der Gesamtdextrose in Abzug bringt. Als Differenz erhält man dann den Dextrosewert für das Dextrin und aus diesem durch Multiplikation mit dem Faktor 0,9 die Menge des in der Maische vorhandenen Dextrins. Die Berechnung ergibt sich aus folgendem Beispiel:

Saccharometeranzeige	21,90	Proz.
Gesamtdextrose	21,12	-
Maltose	15,34	-
Dextrin (21,90 — [15,34 . 1,053]) . 0,9	= 4,48	-
Gehalt an vergärbaren Stoffen = 15,34 + 4,48 . . .	= 19,82	-
- - nichtvergärbaren Stoffen 21,90 — 19,82 . .	= 2,08	-

Maltose : Dextrin = 3,4 : 1.

Den Reinheitsquotienten der Maische — die Zahl, welche angibt, wieviel wirklich vergärbare Stoffe, auf 100° Saccharometer bezogen, vorhanden sind — findet man nach der Gleichung:

$$Q = \frac{D \cdot 100}{S},$$

worin

Q = Quotient,
D = vergärbare Stoffe,
S = Saccharometeranzeige ist.

Für D kann man zwei verschiedene Werte einsetzen, entweder den wirklichen Gehalt an Maltose + Dextrin — dann erhält man den wirklichen Quotienten der Maische — oder aber man setzt den Dextrosewert für Maltose + Dextrin ein, dann erhält man den Dextrosequotienten. Der Dextrosequotient gestattet eine einfachere Berechnung der Alkoholausbeute. Zur Berechnung der nicht vergärbaren Stoffe kann nur der wirkliche Quotient verwendet werden.

Nach dem oben gewählten Beispiel ist der wirkliche Quotient:

$$Q = \frac{(15{,}34 + 4{,}48) \cdot 100}{21{,}90} = 90{,}5$$

der Dextrosequotient:

$$Q = \frac{21{,}12 \cdot 100}{21{,}90} = 96{,}4.$$

Märcker gibt folgende Dextrosequotienten für Kartoffel- und Maismaischen an:

	Mittel	Minim.	Maxim.
Maischen aus sehr stärkereichen Kartoffeln. . .	90	86	92
- - stärkereichen Kartoffeln	85	83	86
- - mittleren Kartoffeln	82	80	85
Maismaischen	97—99	—	—

4. Bestimmung der Säure. Bekanntlich wird schon durch sehr geringe Mengen flüchtiger Säuren der diastasische Prozeß gestört. Glaubt man annehmen zu dürfen, daß die Maischen infolge der Verwendung zweifelhaften Materials oder durch einen zu lange andauernden Kühlprozeß einen abnorm hohen Säuregehalt besitzen, so bestimmt man die Säure in der Maische vor dem Hefezusatz. Die Bestimmung hat dagegen nach dem Zusatz der Hefe zu erfolgen, wenn es sich darum handelt, ein Bild über die Säurezunahme während der Gärung zu gewinnen. Je geringer der Anfangsgehalt der Maische an Säure und je geringer die Säurezunahme während der Gärung war, um so reiner verlief die Gärung und um so höher wird die Ausbeute sein.

Die Säure wird, unter Verwendung von violettem Lackmuspapier als Indikator, nach der Tüpfelmethode mit Normallauge titriert. Man verwendet zur Titration 20 ccm Maischfiltrat und bezeichnet die für dieses Volumen verbrauchten Kubikzentimeter Normallauge mit Graden Säure. Bei normalen Verhältnissen wird die Acidität der süßen Maische ohne Hefe 0,2—0,4° betragen, keinesfalls aber 0,6° übersteigen.

B. Untersuchung der vergorenen (reifen) Maische.

Bei der Probenahme ist auf vorheriges längeres, gründliches Durchmischen des Bottichinhaltes zu achten. Zum Filtrieren der Probe benutzt man am besten den bereits erwähnten Apparat von Delbrück, bei welchem jede Verdunstung ausgeschlossen ist. Man gießt das Filtrat so lange zurück, bis es vollständig klar ist.

a) Qualitative Prüfung.

1. Prüfung auf Diastase. Bekanntlich wird bei dem Hauptverzuckerungsprozeß nicht sämtliches Dextrin in Maltose übergeführt. Diese Umwandlung sowie ein weiterer Abbau noch ungelöster Stärke erfolgt erst durch die Nachwirkung der Diastase während der Gärung. Es ist also unbedingt nötig, daß bis zur Beendigung der Gärung noch genügend wirksame Diastase in der Maische vorhanden ist. Läßt sich mangelhafte Vergärung nicht auf andere Ursachen zurückführen, so muß stets auf das Vorhandensein von Diastase geprüft werden. Zum Nachweis derselben bedient man sich der von Lintner modifizierten Schönbeinschen Methode zum Nachweis der Enzyme, welche, wie folgt, ausgeführt wird: Einige Körnchen Guajakharz werden in einem Reagensglas in absolutem Alkohol gelöst. Zu 1—2 ccm dieser stets frisch zu bereitenden Lösung setzt man einige Tropfen käuflichen Wasserstoffsuperoxyds und hebt eine etwa entstehende Trübung durch Zusatz von Alkohol wieder auf. Bei tropfenweiser Zugabe einer diastasehaltigen Flüssigkeit entsteht eine intensive Blaufärbung. Die Reaktion muß sofort oder doch innerhalb weniger Minuten eintreten. Andere Fermente, wie Lab, Pepsin, Invertin etc. geben diese Reaktion nicht. Bücheler fand die Guajakreaktion nicht ganz zuverlässig.

Die Lintner-Kjeldahlsche Methode kann ebenfalls zum Nachweis der Diastase benutzt werden; doch werden zur Bestimmung des Reduktionswertes des Maischfiltrats nur 2 ccm Fehlingscher Lösung verwendet (Zsch. f. d. ges. Brauwesen 1885, S. 281 u. 1886, S. 474).

Einfacher in der Ausführung ist folgende, von Effront für diesen Zweck angegebene Methode: In 6 Proberöhrchen bringt man je 20 ccm einer 2-proz. Lösung der Lintnerschen löslichen Stärke, fügt 0,25,

0,50, 0,75, 1,0, 1,25 und 1,50 ccm des Maischfiltrats hinzu, stellt die Röhrchen eine Stunde lang in ein Wasserbad von 60° C., kühlt ab und gibt hierauf in jedes Röhrchen $^1/_2$ ccm Jodlösung. Wird bei süßer Maische schon mit 0,25 ccm des Maischfiltrats keine Färbung mehr beobachtet, so ist Diastase in reichlichen Mengen vorhanden; tritt bei Verwendung von 0,50 ccm des Filtrats keine Reaktion mehr ein, so sind noch genügende Diastasemengen vorhanden; ist aber mehr Filtrat nötig, um die Jodreaktion zum Verschwinden zu bringen, so sind nur noch ungenügende Mengen von wirkungsfähiger Diastase vorhanden. Geben 0,75—1,25 ccm Filtrat der reifen Maische keine Jodfärbung mehr, so ist die Verzuckerungskraft noch genügend; werden jedoch 1,5 ccm Maischfiltrat verbraucht, so herrscht Diastasemangel.

Ursachen der Zerstörung der Diastase sind zu hohe Maischtemperatur und übermäßige Säurebildung während der Gärung. Anormale Säuerung ist wieder auf Verwendung schlechter Rohstoffe und schlechten Malzes oder auf fehlerhafte Hefebereitung zurückzuführen.

2. Zur mikroskopischen Untersuchung verwendet man die unfiltrierte Maische, welche für diesen Zweck je nach Bedürfnis verdünnt wird. Die Prüfung erstreckt sich auf das Aussehen der Hefezellen und auf das Vorhandensein fremder gärungsschädlicher Organismen. Hier allgemeine Anhaltspunkte zu geben, ist unmöglich, da die richtige Auslegung des mikroskopischen Bildes nicht nur das Vertrautsein mit mikroskopischen Untersuchungen überhaupt, sondern außerdem noch spezielle Kenntnisse der Hefenkunde und Bakteriologie erfordert[1]).

Einige allgemeine Angaben über das Aussehen von gesunder und kranker Hefe etc. findet man im Abschnitt „Hefengut und Hefe".

b) Quantitative Prüfung.

1. Saccharometrische Prüfung zur Bestimmung des Vergärungsgrades. Die Bestimmung erfolgt im klaren Maischfiltrat, aus dem die Kohlensäure durch Schütteln entfernt ist, unter Anwendung der auf S. 535 angegebenen Vorsichtsmaßregeln. Die Saccharometeranzeige gibt keineswegs den wirklichen Gehalt der reifen Maische an unvergorenen Stoffen an, da das spezifische Gewicht der Maische einerseits durch den entstandenen Alkohol, anderseits durch die während der Gärung gebildeten Nebenprodukte (Glyzerin, Bernsteinsäure etc.) beeinflußt wird; die Saccharometeranzeige ist also nur ein Ausdruck für die scheinbare Vergärung. Ist der Alkoholgehalt der Maische bekannt,

[1]) Wir machen auf das sehr empfehlenswerte Werk von P. Lindner, Die mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben, Berlin 1901, aufmerksam.

so läßt sich der wirkliche Gehalt der Maische an löslichen Stoffen (die wirkliche Vergärung) durch folgende Rechnung leicht ermitteln: Bezeichnet S = spezifisches Gewicht der alkoholfrei gedachten Maische, S_1 = spezifisches Gewicht der alkoholhaltigen Maische und s = spezifisches Gwicht einer Mischung von Alkohol und Wasser von demselben Alkoholgehalt, wie ihn die Maische besitzt, so ist:

$$S = S_1 + (1 - s).$$

Nachstehende Tabelle erspart diese Rechnung.

Tabelle zur Berechnung der wirklichen Vergärung aus der beobachteten scheinbaren Vergärung bei verschiedenem Alkoholgehalt des Filtrats der vergorenen Maische.

Scheinbare Vergärung	Wirkliche Vergärung bei einem Alkoholgehalt der Maische von:							
	7 Volum-Proz.	8 Volum-Proz.	9 Volum-Proz.	10 Volum-Proz.	11 Volum-Proz.	12 Volum-Proz.	13 Volum-Proz.	14 Volum-Proz.
0·4	2·85	3·15	3·45	3·75	4·05	4·33	4·60	4·88
6	3·05	3·35	3·65	3·95	4·25	4·53	4·80	5·08
8	3·25	3·55	3·85	4·15	4·45	4·73	5·00	5·28
1·0	3·45	3·75	4·05	4·35	4·65	4·93	5·20	5·48
2	3·65	3·95	4·25	4·55	4·85	5·13	5·40	5·68
4	3·85	4·15	4·45	4·75	5·05	5·33	5·60	5·88
6	4·05	4·35	4·65	4·95	5·25	5·53	5·80	6·07
8	4·25	4·55	4·85	5·15	5·45	5·73	6·00	6·27
2·0	4·45	4·75	5·05	5·35	5·65	5·93	6·20	6·46
2	4·65	4·95	5·25	5·55	5·85	6·12	6·39	6·66
4	4·85	5·15	5·45	5·75	6·05	6·32	6·58	6·85
6	5·05	5·35	5·65	5·95	6·24	6·51	6·78	7·05
8	5·25	5·55	5·85	6·15	6·44	6·71	6·98	7·24
3·0	5·45	5·75	6·05	6·34	6·63	6·90	7·17	7·44
2	5·65	5·95	6·24	6·54	6·83	7·10	7·37	7·63
4	5·85	6·15	6·44	6·73	7·02	7·30	7·56	7·83
6	6·05	6·34	6·63	6·93	7·22	7.49	7·76	8·02
8	6·24	6·54	6·83	7·12	7·41	7·68	7·95	8·22
4·0	6·44	6·73	7·02	7·32	7·61	7·88	8·15	8·41
2	6·63	6·93	7·22	7·51	7·80	8·07	8·34	8·61
4	6·83	7·12	7·41	7·71	8·00	8·27	8·54	8·80
6	7·02	7·32	7·61	7·90	8·20	8·46	8·73	9·00
8	7·22	7·51	7·80	8·10	8·40	8·66	8·93	9·20
5·0	7·41	7·70	8·00	8·30	8·58	8·85	9·12	9·39

Da ja schon die verzuckerte Maische nicht vergärbare Stoffe enthält und auch während der Gärung noch verschiedene Nebenprodukte

entstehen, so kann der wirkliche Gehalt der Maische an löslichen Stoffen nicht zugleich auch der Ausdruck für den Gehalt an gärbaren Substanzen sein.

Bei Kartoffelmaischen mittlerer Konzentration kann man annehmen, daß die scheinbare Saccharometeranzeige der vergorenen Maische ihrem Gehalt an Kohlehydraten ziemlich entspricht, weil das spezifische Gewicht der Maische durch den Gehalt an nicht vergorenen Stoffen um eben so viel erhöht, wie es durch den gebildeten Alkohol erniedrigt wird. Bei sehr dicken Kartoffelmaischen ist jedoch die scheinbare Vergärung wesentlich niedriger als ihr Gehalt an unvergorenen Kohlehydraten. Bei Maismaischen, welche einen verhältnismäßig geringen Gehalt an nicht vergärbaren Stoffen besitzen, stimmen scheinbare Vergärung und Gehalt an unvergorenen Kohlehydraten ebenfalls nicht überein. Die Prüfung mit dem Saccharometer liefert also nur vergleichbare Werte, doch ist sie ein unentbehrliches Hilfsmittel für die Kontrolle der Arbeit.

2. Bestimmung von Maltose und Dextrin. 200 ccm Maischfiltrat werden mit 5—6 ccm gesättigter Bleiacetatlösung versetzt, auf 250 ccm aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtriert. Um bei Kartoffelmaischen eine bessere Klärung und Filtrierbarkeit der Flüssigkeit zu erreichen, kann man ihr 1 ccm verdünnter Phosphorsäurelösung zusetzen, wodurch ein voluminöser Niederschlag erzeugt wird. 200 ccm des Filtrats werden zur Ausfällung des überschüssigen Bleis mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Überschuß versetzt, auf 250 ccm aufgefüllt und filtriert.

Zur Bestimmung der Maltose verdünnt man 100 ccm des bleifreien Filtrats zu 200 ccm und verwendet 25 ccm (8 ccm der ursprünglichen Lösung) zur Reduktion. Zur Bestimmung der Gesamtmenge der Kohlehydrate verdünnt man 100 ccm des bleifreien Filtrats zu 200 ccm und invertiert mit 10 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,125 $2^1/_2$ Stunden im kochenden Wasserbad. Hierauf wird mit Natronlauge fast neutralisiert, auf 400 ccm aufgefüllt und filtriert. 25 ccm des Filtrats (4 ccm der ursprünglichen Lösung) dienen zur Reduktion. Bez. der Berechnung des Dextrins vergleiche man die Angaben auf S. 536.

Bei normalen Verhältnissen beträgt der Maltosegehalt der reifen Maische 0,5—0,6 Proz., der Dextringehalt 0,6—0,9 Proz. Ist der Maltosegehalt bedeutend höher, so können Fehler in der Hefenbereitung oder in der Gärführung (zu lange Angärung, zu hohe Gärtemperaturen mit starker Säurebildung) vorliegen. Die mikroskopische Prüfung gibt in solchen Fällen wertvolle Aufschlüsse.

Das Verhältnis von Maltose: Dextrin in der vergorenen Maische läßt mit Sicherheit erkennen, ob eine schlechte Vergärung auf mangel-

hafte Nachwirkung der Diastase zurückzuführen ist. Verhält sich Maltose: Dextrin wie 1 : 2 oder ist das Verhältnis ein noch höheres, so war die Diastasewirkung eine ungenügende; ein Verhältnis von 1 : 1,25 bis 1 : 1,5 wird bei guter Vergärung gefunden.

3. Bestimmung der Säure. Diese wird in gleicher Weise ausgeführt wie bei der süßen Maische. Einen Wert hat die Bestimmung nur dann, wenn auch der Säuregehalt der süßen Maische mit Hefe festgestellt wurde. Die Differenz beider Bestimmungen entspricht dann dem Säurezuwachs während der Gärung. Dieser ist ein wichtiges Kriterium für die Reinheit der Gärung und beträgt bei normalen Verhältnissen nicht mehr als 0,2°. Ein 1,0° übersteigender Säuregehalt ist nur bei schlechten Betriebsverhältnissen zu finden.

4. Alkoholbestimmung. Diese wird gewöhnlich im Maischfiltrat ausgeführt. 100 ccm des Filtrats werden bei 15° C. abgemessen, mit 50 ccm Wasser verdünnt und in einem ca. 50 ccm fassenden, mit Kugelaufsatz versehenen Kolben der Destillation unterworfen. Ist das als Vorlage dienende 100 ccm Kölbchen fast gefüllt, so wird das Destillat gut durchgemischt und bei 15° C. bis zur Marke aufgefüllt. Der Alkoholgehalt des Destillats kann mit sehr genauen, kleinen Alkoholometern, sogenannten Lutterprobern, direkt bestimmt werden. Die Länge der Skala dieser Instrumente muß für 1 Proz. mindestens 10 mm betragen. Auf einer Spindel befinden sich etwa 3 Proz. Besser wird das spezifische Gewicht mit dem Pyknometer oder der Westphalschen Wage bestimmt und der entsprechende Alkoholgehalt in der Tabelle von K. Windisch[1]) ermittelt. Durch Verwendung einer größeren Quantität Maische und Neutralisieren der letzteren vor der Destillation wird die Bestimmung genauer ausfallen.

Um der Wirklichkeit entsprechende Resultate zu erlangen, muß man natürlich für den Trebergehalt der Maische eine Korrektion anbringen. Da diese jedoch höchst unsicher ist, ist es empfehlenswerter, die Alkoholbestimmung nicht im Filtrat, sondern in der Maische selbst vorzunehmen. Ein größeres Maischequantum (500—1000 ccm) wird in einem Meßzylinder genau abgemessen, in einen hinreichend großen Destillierkolben[2]), welcher am besten aus Kupfer besteht, übergespült und nach genügender Verdünnung destilliert. Ein Überschäumen verhindert man durch Zusatz eines Stückchens Paraffin.

Man kann den Alkoholgehalt des Destillats auf Gewichtsprozente der Maische umrechnen nach der Formel $x = \frac{P\,S}{S_1}$, worin P den Ge-

[1]) Vergl. im Kapitel „Wein".

[2]) Ein einfacher, zweckentsprechender Dampfdestillierapparat ist von Hesse (Zsch. f. Spiritusind. 1888, S. 280) angegeben.

wichtsprozentgehalt des Destillats an Alkohol, S das spezifische Gewicht des Destillats und S_1 das spezifische Gewicht der Maische vor der Destillation bedeutet.

Da in der Praxis, selbst bei Verwendnng der besten kontinuierlichen Apparate, Alkoholverluste sich nicht ganz vermeiden lassen, und da bei der Destillation im Kleinen ein großer Teil der fuselölartigen Bestandteile, welche in der Praxis in den Lutter übergehen, sich im Destillate vorfindet, fallen die Resultate im Laboratorium im allgemeinen etwas höher aus als die in praxi erreichten.

5. Der Trebergehalt der Maische wird durch Abfiltrieren eines abgewogenen Quantums Maische, Auswaschen, Trocknen und Wägen des Rückstandes bestimmt. Es existieren Angaben von Fischern über den Trebergehalt der Maischen, in Volumen ausgedrückt, welche nach Märcker jedoch nicht zuverlässig sind. Märcker nimmt an, daß für Dickmaischen 6 Proz. Treber, auch noch mehr zu rechnen sind. Delbrück nimmt für 100 kg verarbeitete Kartoffeln bei Entschalung der Maische = 3 Liter, ohne Entschalung = 4 Liter Treber an. Der Gehalt an unaufgeschossener Stärke wird bestimmt, wie unter „Süße Maische" angegeben.

6. Stickstoffgehalt und Stickstoffumsatz. Im gewöhnlichen Brennereibetrieb findet eine Kontrolle des Stickstoffumsatzes selten statt, wichtiger ist sie für den Betrieb der Preßhefefabrikation. Durch Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Kjeldahls Methode in den Filtraten von süßer und reifer Maische erhält man einen Überblick über die Stickstoffverwertung; die Differenz beider Bestimmungen ergibt die Stickstoffmenge, welche zur Hefenbildung verwendet wurde. Nach Balling entspricht 1 kg entschwundener Stickstoff 51,2 kg Preßhefe.

Zur Verfolgung des Gärungsprozesses ist es oft von Wert, die Maische während der Gärung zu untersuchen. Um zu verhindern, daß die Maische nach der Probenahme noch weiter gärt, setzt man nach Märcker auf 1 l Maische 10 ccm einer 1-proz. Sublimatlösung zu. Bei der Berechnung ist die hierdurch hervorgerufene Volumenvermehrung zu berücksichtigen.

C. Untersuchung der vergorenen Melassemaischen.

Die Untersuchung gestaltet sich in folgenden Punkten abweichend von jener der stärkehaltigen Maischen.

Bei anormaler, schlechter Vergärung prüft man qualitativ auf Anwesenheit freier salpetriger Säure und flüchtiger Fettsäuren (vergl. die diesbez. Angaben unter „Melasse") und führt die dort angegebenen Gärversuche aus. Fehlerhafte Gärungen können außerdem verursacht werden

durch zu hohen Salzgehalt der Maischen oder durch einen bedeutenden ursprünglichen Säureüberschuß. Die Hefe zeigt sich in solchen Fällen krankhaft verändert oder abgestorben; außerdem tritt ein starkes Überhandnehmen der Bakterien ein.

Von quantitativen Bestimmungen kommen noch in Betracht: die Bestimmung des Salzgehalts und der Lävulose.

Wenn neben Melasse bedeutende Mengen Osmosewasser verarbeitet werden, kann der Salzgehalt der Maischen eine beträchtliche, die Gärung schädigende Höhe erreichen. Nach Bauer beträgt die ungefähre Grenze, welche nicht viel überschritten werden darf, 3 Prozent an löslichen Salzen im Volumen. Zur Bestimmung des Salzgehalts dampft man nach Bauer 10 ccm der klar filtrierten Maische in einer Platinschale auf dem Wasserbad ab, trocknet bei 120° C., verascht, nimmt mit einigen Tropfen Wasser auf, trocknet und verascht abermals. Der Rückstand wird wieder mit Wasser aufgenommen, filtriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand wieder bei 120° C. getrocknet, über freier Flamme schwach erhitzt und nach dem Erkalten gewogen.

Bestimmung des unvergorenen Zuckers. Die vergorene Maische enthält nur Lävulose, da das andere Inversionsprodukt, die Dextrose, leichter der Gärung unterliegt. Die Lävulosebestimmung erfolgt nach Lehmann in dem 1 : 4 verdünnten, mit Bleiessig gereinigten und durch verdünnte Schwefelsäure entbleiten Maischfiltrat (S. 561). Bei normaler Gärung bleibt 0,05—0,1 Proz. Lävulose unvergoren.

V. Untersuchung des Hefenguts und der reifen Hefe.

Die regelmäßige ***Betriebsuntersuchung des Hefenguts*** erstreckt sich nur auf Bestimmung der Konzentration, des Säuregehalts und der Verzuckerung. Die Ausführung dieser Bestimmungen erfolgt genau nach der unter „Süße Maische“ gegebenen Anleitung. Das Hefengut soll möglichst konzentriert eingemaischt sein (20—24° Bllng) und einen Säuregehalt von wenigstens 2° aufweisen. Preßhefefabriken arbeiten mit höheren Säuremengen (3°).

Beabsichtigt man, die flüchtigen Säuren zu bestimmen, so benutzt man hierzu zweckmäßig den von Prior angegebenen Apparat (Prior, Physiologie und Chemie des Malzes und des Bieres, S. 81) und destilliert im luftverdünnten Raum 100 ccm Filtrat unter sukzessivem Zufluß von 200 ccm Wasser mit Vorsicht ab, daß die Temperatur 50° nicht überschreitet und bis der Inhalt des Kolbens eine sirupartige Masse bildet. Im Destillat titriert man die Säure mit $^1/_{10}$ Normallauge.

Ein wertvolles Hilfsmittel zur Beurteilung der Reinheit der Säuerung bietet die mikroskopische Prüfung. Normal gesäuertes Hefengut wird Milchsäurebakterien (schlanke Stäbchen, meist in Ketten zusammenhängend) fast ausschließlich und dicht gesät enthalten. Treten andere Bakterien (Kokken, Stäbchen-, Spindel- und Keulenformen mit Sporenbildung) in den Vordergrund, so ist entweder die Säuerung bei zu niederer Temperatur verlaufen, oder die Abmaischtemperatur wurde bei Verwendung schlechten Materials nicht hoch genug genommen.

Die ***Untersuchung der reifen Hefe*** erfolgt genau nach den für die Untersuchung der vergorenen Maische gegebenen Vorschriften; sie beschränkt sich gewöhnlich auf die Bestimmung des Vergärungsgrads und der Säure. Die Vergärung der möglichst konzentriert einzumaischenden Hefe soll eine hohe sein, da der gebildete Alkohol der Hefe einen wirksamen Schutz gegenüber den gärungsschädlichen Organismen bietet.

Die Säurezunahme während der Gärung soll 0,2° nicht übersteigen.

Für die Preßhefefabrikation kann noch die Kontrollierung des Stickstoffumsatzes von Wichtigkeit sein (vergl. „Vergorene Maische").

Durch die ***mikroskopische Untersuchung*** stellt man das Aussehen der Hefezellen fest — zu achten ist auf Form und Größe der Zellen, Dicke der Zellwandungen, Beschaffenheit des Zellinhalts — und prüft zugleich auf Vorhandensein von Fremdorganismen.

Im Anfang der Gärung findet man die Hefe meistens zu größeren Sproßverbänden vereinigt; das Protoplasma füllt in diesem Stadium gleichmäßig die Zelle aus, ohne Vakuolen aufzuweisen. Bei vorgeschrittener Gärung findet nur noch eine mäßige Vermehrung der Zellen statt, welche jetzt zumeist isoliert erscheinen und eine oder mehrere Vakuolen besitzen. In reifer Hefe sollen die Zellen isoliert sein, gleichmäßige Größe und volle Form besitzen. Sprossende, deformierte, abnorm vakuolisierte (mit vielen kleinen Vakuolen), stark körnige und abgestorbene Zellen sollen wenig vorkommen. Dasselbe gilt bezüglich der Hefe in reifen Maischen.

Kranke und abgestorbene Hefe läßt sich von gesunder noch dadurch unterscheiden, daß sie leicht wäßrige Anilinblaulösung aufnimmt. Bei reiner Säuerung und Gärung der Hefe wird man Fremdorganismen nur in sehr geringer Zahl in derselben antreffen. Im anderen Fall wird man immer fremde Sproß- und Spaltpilze in größerer Menge neben der Kulturhefe und den Milchsäurebakterien nachweisen können.

Die Hefezählung ist besonders für die Preßhefefabrikation von Wichtigkeit. Zur Zählung dient eine Meßkammer mit Netzteilung (zu beziehen von Zeiß in Jena). Jedes Quadrat der Netzteilung hat eine Grundfläche von 0,0025 qmm, eine Höhe (bis zum Deckglas) von 0,1 mm

und einen Inhalt von 0,00025 cmm, welcher die Volumeinheit darstellt. Die Zählung geschieht, wie folgt: 50 ccm einer guten Durchschnittsprobe der Maische werden abgemessen, in einen 500 ccm-Kolben gespült und mit Wasser aufgefüllt; die Verdünnung ist so zu wählen, daß in die Volumeinheit 3—5 Zellen fallen, und muß man daher bei sehr hefereichen Maischen anstatt auf 500 auf 1000 ccm auffüllen. Nachdem die Mischung gut durchgeschüttelt ist, wird mittels Glasstabs schnell ein Tropfen herausgenommen, in die Meßkammer gebracht und diese mit dem Deckglas geschlossen. Man zählt nun bei 150-facher Vergrößerung an 4—5 verschiedenen Stellen des Objekts 12 Quadrate nach einer Richtung durch, wiederholt dies bei 3—4 verschiedenen Präparaten und nimmt aus diesen Zählungen das Mittel.

Nach Märcker benutzt man die Zählmethode, um zu konstatieren:

1. in welche Periode der Gärung die Vermehrung der Hefezellen fällt,
2. wann die Vermehrung zu Ende ist,
3. ob eine genügende Anzahl von Hefezellen ausgesät ist,
4. ob eine genügende Anzahl von Hefezellen während der Gärung gebildet wird,
5. ob herbeigeführte Betriebs- und Rohmaterialänderungen eine Vermehrung oder eine Verminderung an Hefezellen hervorbringen,
6. wie weit die Hefe durch Abnahme des Schaumes aus der Maische bei der Preßhefefabrikation entfernt ist.

VI. Preßhefe.

Die Untersuchung erstreckt sich auf folgende Punkte:

Farbe. Gute Hefe besitzt eine rein weiße, weißlich gelbe bis gelbe Farbe. Fehlerhaft ist eine schmutzig graue oder blaue Farbe. Letztere kann auf die Gegenwart von Eisen oder auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen sein.

Geruch. Der Geruch soll frisch, säuerlich-weinig sein.

Haltbarkeit. Diese hängt ab von der Reinheit (Abwesenheit zersetzender Organismen) und dem Vorrat an aufgespeicherten Nährstoffen (Stickstoff).

Reinheit. Die mikroskopische Prüfung gibt Aufschluß über das Aussehen der Hefezellen (vergl. „Reife Hefe"), die Anwesenheit von Fremdorganismen (Oïdium, Mycoderma, Bakterien — Milchsäurebakterien sind in kleinen Mengen immer vorhanden), sowie über das Vorhandensein von Stärke, welche, wenn sie nur in geringer Menge vorkommt, aus der Maische stammt, im anderen Fall aber absichtlich zugesetzt ist.

Zur Bestimmung der ***Stärke*** werden 10 g Hefe nach der Diastasemethode verzuckert. Hierauf wird filtriert, invertiert und das Reduktionsvermögen festgestellt. Zugesetzt wird immer Kartoffelstärke, welche sich durch die mikroskopische Prüfung auch leicht nachweisen läßt.

Neumann-Wender (Zsch. f. Nahrungs- und Genußmittel 1902, S. 1201) gibt eine einfache Methode zur Bestimmung der Stärke in Preßhefe an. 1—2 g Hefe werden mit 10 ccm Wasser und 1 ccm Jodlösung gut gemischt, unter Nachwaschen mit 5 ccm Wasser in ein Zentrifugenröhrchen (Amylometer) übergeführt und 3 Minuten zentrifugiert. Das Amylometer ist mit einer Skala versehen, welche den Stärkegehalt direkt in Prozenten angibt.

Nachstehende, von Bau zum Nachweis einer Beimischung von Bierhefe angegebene Methode hat sich als nicht ganz zuverlässig erwiesen, da auch einzelne untergärige Bierhefen die Melitriose nicht vollständig vergären.

3 Reagensgläschen werden mit je 10 ccm einer 1-proz. Melitriose-lösung und 0,4 g der zu untersuchenden Hefe beschickt und hierauf mit Watte verschlossen. Die Reagensgläser werden bei 30° C. gehalten. Nach 1, 2, 3 mal 24 Stunden nimmt man je ein Gläschen, filtriert und versetzt 3 ccm des Filtrats mit 1 ccm Fehlingscher Lösung, welche kurz vor dem Gebrauch gemischt war. Hierauf wird im Reischauerschen Stern 5 Minuten lang erhitzt. Ist die Flüssigkeit über dem Niederschlag des ersten Röhrchens, welches 24 Stunden bei 30° C. gestanden hatte, blau, so war die Hefe sicher mit 10 Proz. Unterhefe verfälscht. Ist das gleiche nach 48 Stunden der Fall, dann ist auf eine Beimischung von 5 Proz., nach 72 Stunden von 1 Proz. und darüber zu schließen. Zeigt dagegen die Lösung nach 72 Stunden eine gelbe oder braungelbe Farbe, so ist damit bewiesen, daß die Preßhefe vollständig frei von Unterhefe ist.

Lindner (Wochenschrift f. Brauerei 1904, S. 237) befürwortet deshalb, eine eventuelle Verunreinigung durch Bierhefe mittels der biologischen Analyse nachzuweisen, und schlägt dazu die von ihm angegebene Tropfenkultur vor (vergl. Lindner, Mikroskop. Betriebskontrolle). Obergärige Hefen zeigen in dieser Kultur sparrige Sproßverbände, während die meisten untergärigen Bierhefen bald zu Flocken zusammenkleben.

Lintner (Zsch. f. Spiritus-Industrie 1901, No. 35) fand bei vergleichenden Bestimmungen der Gärkraft nach Hayduck bei verschiedenen Temperaturen, daß untergärige Hefen bei 45° bedeutend weniger Kohlensäure entwickeln als bei 30°, während bei Getreidepreßhefen das Umgekehrte der Fall ist. Noch bei 50° entwickeln die letzteren erhebliche Mengen Kohlensäure, während die untergärigen Hefen hier stark

in ihrer Tätigkeit nachlassen. Diese Methode kann also auch zur Unterscheidung von Unter- und Oberhefe dienen.

Wasser. Der Wassergehalt ist durch Trocknen der Hefe bei 105° C. festzustellen.

Stickstoff. Der Stickstoff wird in 2 g Trockensubstanz nach der Methode von Kjeldahl bestimmt.

Asche. Die getrocknete Hefe wird vorsichtig verascht. Die Kohle ist mehrfach auszulaugen, da durch die sonst eintretende Reduktion der Phosphorsäure das Platin angegriffen wird. In der Asche wird, wenn nötig, Phosphorsäure und Kali bestimmt.

Säure. 20 g Hefe werden mit Wasser verrieben, auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert. 50 ccm des Filtrats werden mit $^1/_{10}$ Normallauge titriert. Die Säure wird auf Milchsäure berechnet.

Bestimmung der Gär- und Triebkraft. Die zur Anwendung kommenden Methoden von Meißl und Hayduck gründen sich auf die Voraussetzung, daß eine Hefe um so gär- und triebkräftiger ist, je mehr Kohlensäure sie unter gleichen Verhältnissen entwickelt.

1. Meißlsche Methode (Zsch. f. Spiritusind. 1883, S. 933; 1884, S. 129). Zur Ausführung dieser Methode bereitet man sich durch Zusammenreiben ein inniges Gemenge von:

400 g Rohrzuckerraffinade,
25 g saur. phosphorsaur. Ammon,
25 g - - Kali,

welches in einem gut verschlossenen Gefäße aufzubewahren ist. Ferner stellt man sich gesättigtes Gipswasser her, indem man gepulverten Gips längere Zeit unter häufigem Umschütteln mit destilliertem Wasser stehen läßt. Die ersten 2 bis 3 Extrakte, welche durch die dem Gips beigemengten Salze verunreinigt sind, werden weggegossen. Der Gärversuch wird in einem kleinen, leichten, 70—80 ccm fassenden Kölbchen vorgenommen, welches mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, dessen längerer Schenkel bis nahe an den Boden des Kölbchens reicht und dessen kürzerer während der Gärung durch eine Kappe oder kleinen Stöpsel verschlossen ist. Die zweite Bohrung enthält eine mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhre.

Zur Prüfung löst man in dem Kölbchen 4,5 g obigen Zuckergemisches in 35 ccm destillierten Wassers auf und fügt 15 ccm Gipslösung zu. Nachdem die Lösung durch Einleitung von Luft mit solcher gesättigt ist, bringt man in das Fläschchen genau 1 g der zu prüfenden Hefe und zerteilt diese sorgfältig mit einem Glasstab, bis keine Klümpchen mehr wahrzunehmen sind. Das Kölbchen wird sodann gewogen, in Wasser von 30° C. eingestellt und auf dieser Temperatur durch 6 Stunden

erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit wird das Kölbchen durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch abgekühlt, der Stöpsel abgenommen, und um die Kohlensäure zu verdrängen, während einiger Minuten Luft durchgesogen. Das abgetrocknete Kölbchen wird wieder gewogen; der Gewichtsverlust entspricht der entwickelten Kohlensäure. Das Resultat wird auf eine Normalhefe bezogen, welche unter den gleichen Bedingungen in 6 Stunden 1,75 g Kohlensäure bildet. Die Prozente Triebkraft ergeben sich demnach aus folgender Gleichung:

$$\text{Gefundene } CO_2 \times \frac{100}{1{,}75} = \text{Proz. Triebkraft.}$$

Die Methode gibt auf mindestens 0,5 Proz. übereinstimmende Resultate.

2. Hayducks Methode (Zsch. f. Spiritusind. 1882, S. 226; 1883, S. 965; 1884, S. 135; 1885, S. 533). Man bringt 400 ccm 10-proz. Rohrzuckerlösung und 10 g mittels derselben aufgeschlämmter Hefe in eine Flasche, welche mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossen ist. In jeder Durchbohrung befindet sich ein Glasrohr; das eine ist mit einem Kautschukschlauch, welcher mit einem Quetschhahn verschlossen werden kann, das andere mittels Schlauchs mit dem zum Messen der entwickelten Kohlensäure dienenden Apparat verbunden. Die Meßvorrichtung besteht aus einem in Kubikzentimeter geteilten Rohr, welches mit einem Wassersammelgefäß durch einen Gummischlauch verbunden ist. Zu Beginn des Versuchs stellt man das Wassersammelgefäß so hoch, daß hierdurch das Wasser in dem Meßrohr gerade auf 0 eingestellt wird. Nachdem die Flasche 1 Stunde im Wasserbad bei 30° C. gestanden hat, schließt man den Quetschhahn und öffnet den zu dem Meßrohr führenden Gashahn; die entwickelte Kohlensäure treibt nun das Wasser nach dem Sammelbehälter und würde durch das Steigen in demselben einen Druck erzeugen, welcher vermieden wird, wenn man das Sammelgefäß so tief stellt, daß nach Beendigung des Versuchs der Wasserspiegel in dem Gefäß und in dem Meßrohr gleich hoch steht. Nach genau $^1/_2$ Stunde unterbricht man den Versuch, indem man den zu dem Meßrohr führenden Hahn schließt, stellt nun den Wasserspiegel durch Verschieben des Sammelgefäßes in diesem und dem Meßrohr genau gleich und liest die entwickelten Kubikzentimeter Kohlensäure ab. Gute Preßhefe soll mindestens 250 ccm Kohlensäure liefern; von vorzüglicher Preßhefe wurden von Hayduck 373—484 ccm Kohlensäure erhalten. Kusserow hat die Hayducksche Methode etwas abgeändert und mißt das durch die Kohlensäure verdrängte Wasser. Die zur Ausführung beider Methoden dienenden Apparate werden von der Geschäftsstelle des Vereins der Spiritusfabrikanten in Berlin N., Seestraße, geliefert.

VII. Untersuchung des Lutters und der Schlempe.

Diese Untersuchung dient zur Kontrolle der Destillierapparate. Der auf Normaltemperatur (15° C.) gebrachte Lutter wird direkt mittels eines sogenannten Lutterprobers gespindelt (vergl. Alkoholbestimmung in reifer Maische). Ist der zu untersuchende Lutter stark trübe oder sonstwie verunreinigt, so muß er destilliert werden. In diesem Fall ist vorherige Neutralisation zu empfehlen.

In der Schlempe erfolgt ebenfalls Alkoholbestimmung durch Destillation. Man destilliert ein größeres Quantum, 1 bis 2 Liter, sehr langsam, unter Verwendung eines 200 ccm-Kölbchens als Vorlage. Die Anzeige des Lutterprobers ist dann durch 5 resp. 10 zu dividieren. Bei der Probenahme von Lutter und Schlempe ist darauf zu achten, daß sofortige Abkühlung vorgenommen wird. Die Schlempe soll nicht dem Reservoir, sondern direkt dem Apparat entnommen werden.

VIII. Alkoholometrie.

Die Bestimmung des Alkohols im Spiritus geschieht durch Ermittelung des spez. Gew. Zu letzterem Zwecke bedient man sich im Laboratorium des Aräometers, der Westphalschen Wage oder des Pyknometers. Da reiner absoluter Alkohol bei 15° C. ein spez. Gew. von 0,79425 besitzt, so muß der Gehalt eines Spiritus an Alkohol ein um so größerer sein, je niedriger das spez. Gew. des Spiritus ist. Der dem gefundenen spez. Gew. entsprechende Alkoholgehalt, ausgedrückt in Volum- oder Gewichtsprozenten, wird in der Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem spez. Gew. von K. Windisch[1]) abgelesen.

In der Praxis bedient man sich zur Feststellung des Alkoholgehalts von Alkohol-Wassermischungen des Alkoholometers. Das in Deutschland zulässige Alkoholometer gibt Gewichtsprozente an. Da das spez. Gew. einer Flüssigkeit um so geringer ist, je höher die Temperatur und umgekehrt, so muß die Spindelung entweder bei derjenigen Temperatur, für welche das Instrument eingerichtet ist — Normaltemperatur = 15° C. — ausgeführt werden, oder wenn bei einer anderen Temperatur die Spindelung geschieht, so muß eine Korrektion auf die Normaltemperatur stattfinden. Zu dieser Korrektion dient die von der Kaiserl. Normal-Eichungs-

[1]) Berlin 1893. Verlag von Julius Springer: In etwas abgekürzter Form im Kapitel „Wein“ d. B. wiedergegeben.

kommission herausgegebene Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Spiritusmischungen.

Diese Tafel dient ferner bei der steueramtlichen Abfertigung zur Ermittelung des Gehalts an reinem Alkohol (in Liter ausgedrückt) aus dem Nettogewicht und der wahren Stärke[1]).

Die in Deutschland für den Spiritushandel übliche Einheit ist das Literprozent. Ein Literprozent = 10 ccm absoluten Alkohols. Die größere Einheit stellen 10000 Literprozent = 1 Hektoliter absoluten Alkohols dar.

Da der zur Verfügung stehende beschränkte Raum es nicht gestattet, näher auf die Alkoholometrie einzugehen, verweisen wir im übrigen auf die bereits zitierten Spezialwerke der Spiritusfabrikation sowie auf nachfolgende Anleitungen und Tafeln, welche sämtlich im Verlag von J. Springer in Berlin erschienen sind:

H. Homann, Das Gewichtsalkoholometer und seine Anwendung;

F. Plato, Tafel zur Umrechnung der Volumenprozente in Gewichtsprozente und der Gewichtsprozente in Volumenprozente bei Branntweinen;

F. Plato, Anleitung zum Mischen von Branntweinen nach Maß und Gewicht mit dem Volumen- und dem Gewichtsalkoholometer.

Ferner auf den Abschnitt „Wein“ in diesem Bande.

IX. Untersuchung des Rohspiritus und des rektifizierten Spiritus auf Reinheit.

Die hier in Betracht kommenden Methoden zur Bestimmung des Fuselöls sowie zum Nachweis anderer Verunreinigungen (Aldehyd, Furfurol etc.) sind im Kapitel „Branntwein und Liköre“, S. 571 u. f. beschrieben.

X. Untersuchung der Denaturierungsmittel.

In Deutschland bestehen über die Untersuchung der Denaturierungsmittel folgende amtliche Vorschriften (Branntweinsteuer-Ausführungsbestimmungen, 8. Teil, 42 ff.):

Anleitung zur Prüfung des Holzgeistes und der Pyridinbasen.

I. Holzgeist.

1. Farbe. Die Farbe des Holzgeistes soll nicht dunkler sein als die einer Auflösung von 2 ccm Zehntelnormaljodlösung in 1 l destillierten Wassers.

[1]) Diese beiden Tafeln sind nebst anderen auch enthalten in der Anleitung zur steueramtlichen Ermittelung des Alkoholgehaltes im Branntwein. Berlin 1889. Verlag von Julius Springer.

2. Siedetemperatur. 100 ccm Holzgeist werden in einen Metallkolben gebracht; auf den Kolben ist ein mit Kugel versehenes Siederohr aufgesetzt, welches durch einen seitlichen Stutzen mit einem Liebigschen Kühler verbunden ist; durch die obere Öffnung wird ein amtlich beglaubigtes Thermometer mit hundertteiliger Skala eingeführt, dessen Quecksilbergefäß bis unterhalb des Stutzens hinabreicht. Die Destillation wird so geleitet, daß in der Minute etwa 5 ccm Destillat übergehen. Das Destillat wird in einem graduierten Glaszylinder aufgefangen und es sollen, wenn das Thermometer 75° zeigt, bei normalem Barometerstand mindestens 90 ccm übergegangen sein.

Weicht der Barometerstand vom normalen ab, so soll für je 30 mm 1° in Anrechnung gebracht werden, also z. B. sollen bei 770 mm 90 ccm bei 75,30, bei 750 mm 90 ccm bei 74,70° C. übergegangen sein.

3. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Holzgeist sollen mit 40 ccm Wasser eine klare oder doch nur schwach opalisierende Masse geben.

4. Gehalt an Aceton. a) Abscheidung mit Natronlauge. Beim Durchschütteln von 20 ccm Holzgeist mit 40 ccm Natronlauge von 1,3 spez. Gew. sollen nach $^1/_2$ Stunde mindestens 5 ccm des Holzgeistes abgeschieden werden.

b) Titration. 1 ccm einer Mischung von 10 ccm Holzgeist mit 90 ccm Wasser wird mit 10 ccm Doppelnormalnatronlösung versetzt. Darauf werden 40 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung unter Umschütteln hinzugefügt und die Mischung drei Minuten nach Beginn des Zusetzens der Jodlösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Jodüberschuß wird mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Stärkelösung, zurücktitriert. Es sollen mindestens 22 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung durch den Holzgeist gebunden werden. Die Temperatur der Flüssigkeiten soll während des Versuches zwischen 15 und 20° liegen. Die angesäuerte Lösung soll entweder farblos bleiben oder doch nach Zusatz von höchstens 4 ccm Thiosulfatlösung farblos werden.

5. Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 ccm einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, welche nach der unten folgenden Anweisung hergestellt ist, werden mit 20 ccm einer verdünnten Schwefelsäure von 1,29 Dichte versetzt. Zu diesem Gemisch, das eine Bromlösung von 0,703 g Brom darstellt, wird aus einer in 0,1 ccm geteilten Bürette unter fortwährendem Umrühren so lange Holzgeist hinzugesetzt, bis dauernde Entfärbung eintritt. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 ccm und nicht weniger als 20 ccm Holzgeist erforderlich sein.

Die Prüfungen der Aufnahmefähigkeit für Brom sind stets bei vollem Tageslichte auszuführen, die Temperatur der Flüssigkeiten soll 20° nicht übersteigen.

Anweisung zur Herstellung der Bromlösung. Nach wenigstens zweistündigem Trocknen bei 100° und Abkühlenlassen im Exsikkator werden 2,447 g Kaliumbromat und 8,719 g Kaliumbromid, welche vorher auf ihre Reinheit geprüft sind, abgewogen und in Wasser gelöst. Die Lösung wird zu 1 l aufgefüllt.

II. Pyridinbasen.

1. Farbe: wie bei Holzgeist.

2. Verhalten gegen Kadmiumchlorid. 10 ccm einer Lösung von 1 ccm Pyridinbasen in 100 ccm Wasser werden mit 5 ccm einer 5-proz. wässerigen Lösung von wasserfreiem geschmolzenen Kadmiumchlorid versetzt und kräftig geschüttelt; es soll alsbald eine deutliche krystallinische Ausscheidung eintreten. Mit 5 ccm Neßlerschem Reagens sollen 10 ccm derselben Pyridinbasenlösung einen weißen Niederschlag geben.

3. Siedetemperatur. Man verfährt wie beim Holzgeist, doch soll das Destillat, erst wenn das Thermometer auf 140° gestiegen ist, mindestens 90 ccm betragen.

4. Mischbarkeit mit Wasser. Wie beim Holzgeist.

5. Wassergehalt. Beim Durchschütteln von 20 ccm Basen und 20 ccm Natronlauge von 1,4 spez. Gewicht sollen nach einigem Stehenlassen mindestens 18,5 ccm der Basen abgeschieden werden.

6. Titration der Basen. 1 ccm Pyridinbasen, in 10 ccm Wasser gelöst, werden mit Normalschwefelsäure versetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf Kongopapier einen deutlich blauen Rand hervorruft, der alsbald wieder verschwindet. Es sollen nicht weniger als 10 ccm der Säurelösung bis zum Eintritt dieser Reaktion verbraucht werden.

Zur Herstellung des Kongopapiers wird Filtrierpapier durch eine Lösung von 1 g Kongorot in 1 l Wasser gezogen und getrocknet.

Anleitung zur Untersuchung anderweitiger Denaturierungsmittel.

I. Tieröl.

1. Farbe. Die Farbe des Tieröls soll schwarzbraun sein.

2. Siedetemperatur. Werden 100 ccm in der für den Holzgeist angegebenen Weise destilliert, so sollen unter 90° nicht mehr als 5 ccm, bis 180° aber wenigstens 50 ccm übergehen.

3. Pyrrolreaktion. 2,5 ccm einer 1-proz. alkoholischen Lösung des Tieröls werden mit Alkohol auf 100 ccm verdünnt. Bringt man in 10 ccm dieser Lösung, die 0,025 Proz. Tieröl enthält, einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan, so soll derselbe nach wenigen Minuten deutliche Rotfärbung zeigen.

4. Verhalten gegen Quecksilberchlorid. 5 ccm der 1-proz. alkoholischen Lösung des Tieröls sollen beim Versetzen mit 5 ccm einer 2-proz. alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid alsbald eine voluminöse flockige Fällung geben. 5 ccm der 0,025-proz. alkoholischen Lösung von Tieröl, mit 5 ccm der Quecksilberchloridlösung versetzt, sollen alsbald noch eine deutliche Trübung zeigen.

II. Terpentinöl.

1. Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht des Terpentinöls soll zwischen 0,855 und 0,875 bei 15° liegen.

2. Siedetemperatur. Werden 100 ccm in der für den Holzgeist angegebenen Weise destilliert, so sollen unter 150° nicht mehr als 5 ccm, bis 160° aber mindestens 90 ccm übergehen.

3. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Terpentinöl werden mit 20 ccm Wasser kräftig geschüttelt. Wenn nach einigem Stehen beide Schichten sich getrennt haben und klar geworden sind, so soll die obere wenigstens 19 ccm betragen.

III. Äther.

1. Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht des Äthers soll bei 15° nicht mehr als 0,730 betragen.

2. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Äther werden mit 20 ccm Wasser kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen soll die Ätherschicht wenigstens 18 ccm betragen.

IV. Schellacklösung.

10 g der Lösung sollen beim Verdunsten auf dem Wasserbade und nach darauf folgendem Erhitzen des eingedampften Rückstandes im Trockenschranke während einer halben Stunde auf eine Temperatur von 100—105° mindestens 3,3 g Schellack hinterlassen.

V. Kampfer.

Derselbe soll sich, mit Äther befeuchtet, pulvern lassen und sich reichlich und ohne Rückstand in Alkohol lösen. 0,5 g gepulverter Kampfer, in einem Schälchen erwärmt, soll fast ohne Rückstand verdampfen.

VI. Technisch reiner Methylalkohol.

1. Äußere Beschaffenheit. Der Methylalkohol soll eine farblose, mit blauer Flamme brennbare Flüssigkeit sein.

2. Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht des Methylalkohols soll bei 15° zwischen 0,795 und 0,810 liegen.

3. Siedetemperatur. Werden 100 ccm Methylalkohol in der für Holzgeist vorgeschriebenen Weise destilliert, so sollen bis 63° nicht mehr als 2 ccm, bis 67° mindestens 90 ccm übergehen. Der Einfluß des Barometerstandes ist wie bei dem Holzgeist in Anrechnung zu bringen.

4. Löslichkeit in Wasser und in Natronlauge. 20 ccm Methylalkohol sollen sich mit 40 ccm Wasser und mit 40 ccm Natronlauge von 1,3 Dichte zu je einer klaren Flüssigkeit mischen.

VII. Benzol.

1. Löslichkeit in Wasser. Werden 10 ccm Benzol mit 10 ccm Wasser in einem in $^1/_{10}$ ccm geteilten Zylinder geschüttelt, so soll die obere Schicht nach 5 Min. noch mindestens 9,5 ccm betragen.

2. Siedetemperatur. Werden 100 ccm Benzol in der für Holzgeist vorgeschriebenen Weise destilliert, so sollen bis 80° nicht mehr als 1 ccm, bis 100° nicht mehr als 94 ccm und nicht weniger als 90 ccm übergehen.

Beträgt der Barometerstand nicht 760 mm, so soll in der beim Holzgeist erläuterten Weise für je 22 mm 1° in Anrechnung gebracht werden.

3. Verhalten gegen Schwefelsäure. Werden 5 ccm Benzol mit 5 ccm konzentrierter reiner Sehwefelsäure in einem Stöpselgläschen 5 Min. lang kräftig geschüttelt und sodann 2 Min. der Ruhe überlassen, so soll die Farbe der unteren Schicht nicht dunkler sein als diejenige einer Auflösung von 1 g Kaliumbichromat in 1 l Schwefelsäure von 50 Proz. Gehalt an Schwefelsäurehydrat. Für die Farbenvergleichung sind 5 ccm dieser Bichromatlösung in einem Stöpselglase von gleicher Art, wie das für die Probe benutzte, jedesmal frisch abzumessen und mit reinem Benzol zu überschichten.

VIII. Petroleumbenzin.

1. Äußere Beschaffenheit. Das Benzin soll aus farblosen nicht fluoreszierenden Anteilen des Petroleums bestehen.

2. Spezifisches Gewicht. Dasselbe soll bei 15° zwischen 0,65 und 0,72 liegen.

3. Siedetemperatur. Werden 100 ccm Benzin in der für Holzgeist vorgeschriebenen Weise destilliert, so sollen bis 40° nicht mehr als 5 ccm, bis 100° mindestens 75 ccm übergegangen sein.

4. Löslichkeit in Wasser. Werden 20 ccm Benzin mit 20 ccm Wasser geschüttelt, so soll nach $^1/_2$ Stunde die obere Schicht mindestens 19 ccm betragen.

5. Löslichkeit in Alkohol. 2 ccm Benzin sollen sich bei nicht mehr als 20° in 20 ccm Alkohol von 86 Gewichtsproz. klar lösen.

IX. Chloroform.

1. Spez. Gewicht. Dasselbe soll bei 15° zwischen 1,485 und 1,489 liegen.

2. Mischbarkeit mit Wasser. Werden 10 ccm Chloroform mit 20 ccm Wasser geschüttelt, so soll nach dem Absetzen die untere Schicht mindestens 9,5 ccm betragen.

X. Jodoform.

1. Flüchtigkeit. Wird 1 g Jodoform durch Erhitzen verflüchtigt, so soll ein wägbarer Rückstand nicht verbleiben.

2. Schmelzpunkt. Der mit einem amtlich geprüften Thermometer ohne Berücksichtigung von Korrekturen bestimmte Schmelzpunkt soll zwischen 110 und 120° liegen.

XI. Rizinusöl.

1. Äußere Beschaffenheit. Es soll ein bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssiges hellgebliches fettes Öl sein.

2. Löslichkeit in Alkohol. 5 g Rizinusöl sollen sich bei 15 bis 20° in 15 g Alkohol von 86 Gewichtsproz. klar lösen.

3. Gehalt an freier Säure. Werden 5 g Rizinusöl in 25 ccm Alkohol von mindestens 80 Gewichtsproz. gelöst und mit einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung versetzt, so sollen zur Rotfärbung der Lösung nicht mehr als 5 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge nötig sein.

XII. Natronlauge.

1. Äußere Beschaffenheit. Die Natronlauge soll eine farblose oder gelbliche klare Flüssigkeit sein.

2. Spez. Gewicht. Dieses soll bei 15° nicht weniger als 1,357 (38° Baumé) betragen.

3. Titration. 1 ccm Natronlauge, mit 50 ccm Wasser und einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung versetzt, soll durch Zusatz von 10 ccm Normalschwefelsäure noch nicht entfärbt werden.

Durch Bundesratsbeschluß vom 21. Juni 1888 darf dem allgemeinen Denaturierungsmittel von den zur Zusammensetzung desselben ermächtigten Fabriken als Geruchskorrigens ein Zusatz von 40 g Lavendelöl oder 60 g Rosmarinöl, auf je 1 Liter, beigemengt werden. Die Untersuchung dieser Öle hat nach folgender Anleitung zu geschehen:

I. Lavendelöl.

1. Farbe und Geruch. Die Farbe des Lavendelöles soll die des Denaturierungsholzgeistes sein. Das Öl soll den charakteristischen Geruch der Lavendelblüten zeigen.

2. Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht des Lavendelöles soll bei 15° zwischen 0,880 und 0,900 liegen.

3. Löslichkeit in Alkohol. 10 ccm Lavendelöl sollen sich bei einer Temperatur von 20° in 30 ccm Alkohol von 63 Gewichtsprozent klar lösen.

II. Rosmarinöl.

1. Farbe und Geruch. Die Farbe des Rosmarinöles soll die des Denaturierungsholzgeistes, der Geruch kampferartig sein.

2. Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht des Rosmarinöles soll bei 15° zwischen 0,895 und 0,920 liegen.

3. Löslichkeit in Alkohol. 10 ccm Rosmarinöl sollen sich bei einer Temperatur von 20° in 100 ccm Alkohol von 73,5 Gewichtsprozent klar lösen.

XI. Anleitung zur Prüfung des Fuselöls.

Nach einer Bestimmung des Bundesrats müssen alle Nebenerzeugnisse der Spiritusreinigungsanstalten, welche steuerfrei in den Verkehr übergehen sollen, mindestens 75 Proz. an eigentlichen Ölen enthalten. Die Prüfung geschieht nach folgender Anleitung:

In ein reines und trockenes Probierglas wird bis zu einem dem Volumen von 30 ccm entsprechenden Striche Chlorcalciumlösung vom spez. Gew. 1,225 gebracht; sodann wird bis zu einem dem Volumen von 40 ccm entsprechenden Striche das zu untersuchende Fuselöl aufgefüllt. Hierauf wird das Glas mit einem gut passenden Kork verschlossen und eine Minute lang kräftig durchgeschüttelt. Man stellt alsdann das Gefäß senkrecht auf und läßt die beiden Schichten sich sondern. Etwa an den Wänden sitzende Öltröpfchen entfernt man durch sanftes, senkrechtes Klopfen auf die Handfläche oder durch Drehen der Röhre zwischen den Fingern. Haben sich nunmehr die beiden Schichten gesondert, so soll die obere Schicht nach unten hin wenigstens bis zu dem mit 32,5 ccm bezeichneten Striche reichen, also wenigstens dem Volumen von 7,5 ccm entsprechen. Demnächst werden in ein zweites trockenes Glas 100 ccm des zu untersuchenden Fuselöles gefüllt und demselben 5 ccm reines Wasser (destilliertes oder allenfalls Regenwasser) hinzugefügt. Wiederum wird das Glas mit einem gut passenden Kork verschlossen und eine Minute lang kräftig geschüttelt. Hierauf soll das Gemisch trübe erscheinen. Die bei diesem Verfahren zu verwendende Chlorcalciumlösung wird hergestellt, indem man 25 g wasserfreies Chlorcalcium in 100 ccm Wasser löst und die Lösung, falls sie nicht klar sein sollte, filtriert.

XII. Methoden zur Bestimmung der Zuckerarten[1]).

Für die Spiritusindustrie kommen in Betracht:

1. Dextrose (als Umwandlungsprodukt der Stärke, des Dextrins und der Maltose durch Säuren),

2. Maltose (als Umwandlungsprodukt der Stärke durch Diastase),

3. Invertzucker, Gemenge von Dextrose und Lävulose (als Umwandlungsprodukt des Rohrzuckers durch Säuren oder Invertin),

4. Lävulose.

Sämtliche genannten Zuckerarten reduzieren alkalische Kupferlösung unter Ausscheidung von Kupferoxydul. Auf dieses Verhalten gründen sich die Bestimmungsmethoden der Zuckerarten. Die Menge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls steht in bestimmtem Verhältnis zu der Menge des Zuckers, jedoch ist dieses Verhältnis nicht nur bei den verschiedenen Zuckerarten ein verschiedenes, sondern selbst bei ein und demselben Zucker ein variables, abhängig von der Konzentration der aufeinander einwirkenden Lösungen und von der Menge des in Lösung befindlichen Kupfers.

Zur Erreichung richtiger Zahlen ist daher eine genaue Einhaltung nachfolgender Vorschriften unerläßlich.

Bereitung der Lösungen.

69,278 g Kupfervitriol, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisieren (1 mal aus verd. HNO_3) gereinigt ist, werden zu 1 l aufgelöst.

173 g Seignettesalz werden in 400 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm einer Natronlauge versetzt, die 516 g Natriumhydroxyd im Liter enthält. Die amtliche Anweisung zur Untersuchung des Weines enthält die Vorschrift: 346 g Seignettesalz und 103,2 g Natriumhydrat werden zu 1 l gelöst.

Diese nach Fehlings Vorschrift hergestellten Lösungen dienen zur Bestimmung von Maltose und Invertzucker. Für die Bestimmung der Dextrose schreibt Allihn eine andere Zusammensetzung der Seignettesalzlösung vor: 173 g Seignettesalz und 125 g Kaliumhydroxyd werden in Wasser gelöst und zu 500 ccm aufgefüllt.

Die nach Fehlings Vorschrift bereitete Lösung gibt jedoch bei Benutzung der Allihnschen Tabelle ebenfalls brauchbare Resultate.

---

[1]) Wir verweisen ferner auf folgende Methoden: Maßanalytische Bestimmung der Zuckerarten nach Soxhlet (Journ. f. prakt. Chemie 1880, Bd. 21, S. 227); Gewichtsanalytische Bestimmung nach Kjeldahl (Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 4, 1; Ref. in Z. f. analyt. Chemie 1896, S. 344).

Zur Bestimmung der Lävulose nach Lehmann löst man 173 g Seignettesalz und 125 g Natriumhydroxyd zu 500 ccm auf.

Die Seignettesalz-Natronlauge muß stets frisch bereitet werden. Die Lösungen werden getrennt aufbewahrt und immer erst kurz vor Ausführung der Bestimmung zusammengemischt.

1. Bestimmung der Dextrose.

In einer Porzellanhenkelschale von etwa 250 ccm Inhalt werden 30 ccm Kupferlösung mit 30 ccm Seignettesalzlösung und 60 ccm Wasser gemischt und zum Sieden erhitzt. Zu der lebhaft siedenden Flüssigkeit werden 25 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit gegeben, welche nicht mehr als 1 Proz. Dextrose enthalten darf, worauf noch 2 Minuten lang gekocht wird. Nachdem sich das Kupferoxydul etwas abgesetzt hat, filtriert man schnell durch ein Soxhletsches Filtrierröhrchen oder den Goochschen Tiegel unter Anwendung der Wasserluftpumpe, wäscht mit heißem Wasser, Alkohol und Äther aus und wiegt entweder nach der Reduktion im Wasserstoff als metallisches Kupfer oder nach erfolgter Oxydation als Kupferoxyd. (Eine ausführliche Beschreibung der Bestimmung bringt das Kapitel „Zucker", S. 402.)

Tabelle zur Bestimmung der Dextrose nach Allihn.

Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg
10	6·1	105	53·5	200	102·6	295	153·8	390	207·1
15	8·6	110	56·0	205	105·3	300	156·5	395	210·0
20	11·0	115	58·6	210	107·9	305	159·3	400	212·9
25	13·5	120	61·1	215	110·6	310	162·0	405	215·8
30	16·0	125	63·7	220	113·2	315	164·8	410	218·7
35	18·5	130	66·2	225	115·9	320	167·5	415	221·6
40	20·9	135	68·8	230	118·5	325	170·3	420	224·5
45	23·4	140	71·3	235	121·2	330	173·1	425	227·5
50	25·9	145	73·9	240	123·9	335	175·9	430	230·4
55	28·4	150	76·5	245	126,6	340	178·7	435	233·4
60	30·8	155	79·1	250	129·2	345	181·5	440	236·3
65	33·3	160	81·7	255	131·9	350	184·3	445	239·3
70	35·8	165	84·3	260	134·6	355	187·2	450	242·2
75	38·3	170	86·9	265	137·3	360	190·0	455	245·2
80	40·8	175	89·5	270	140·0	365	192·9	460	248·1
85	43·4	180	92·1	275	142·8	370	195·7		
90	45·9	185	94·7	280	145·5	375	198·6		
95	48·4	190	97·3	285	148·3	380	201·4		
100	50·9	195	100·0	290	151·0	385	204·3		

Die Benutzung von Papierfiltern ist wegen der oft sehr schlechten Filtrierbarkeit der Lösungen nicht zu empfehlen; geschieht sie dennoch, so ist zu berücksichtigen, daß das Papier geringe Mengen Kupfer zurückbehält, welche man für die betreffende Papiersorte und für verschiedene Konzentrationen der Kupferlösung festzustellen hat. Das Kupferoxydul wird nach dem Verbrennen des Filters im Roseschen Tiegel reduziert.

Die dem gefundenen Kupfer entsprechende Menge Dextrose liest man in vorstehender Tabelle ab, die wie die nachfolgenden Tabellen ein Auszug aus den von E. Wein berechneten Tabellen zur quant. Bestimmung von Zuckerarten (Stuttgart, Waag) ist.

2. Bestimmung der Maltose.

25 ccm Kupferlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 25 ccm der nicht mehr als 1 Proz. Maltose enthaltenden Lösung werden in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und 4 Minuten darin erhalten. Der weitere Gang der Analyse gestaltet sich wie bei Dextrose.

Wein hat nachstehende Tabelle für die Reduktionswerte der Maltose ausgearbeitet.

Tabelle zur Bestimmung der Maltose nach E. Wein.

Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg
30	25·3	85	73·2	140	122·4	195	171·6	250	220·8
35	29·6	90	77·7	145	126·9	200	176·1	255	225·3
40	33·9	95	82·1	150	131·4	205	180·5	260	229·8
45	38.3	100	86·6	155	135·9	210	185·0	265	234·3
50	42·6	105	91·0	160	140·4	215	189·5	270	238·8
55	47·0	110	95·5	165	144·9	220	193·9	275	243·3
60	51·3	115	99·9	170	149·4	225	198·4	280	247·8
65	55·7	120	104·4	175	153·8	230	202·9	285	252·2
70	60·1	125	108·9	180	158·3	235	207·4	290	256·6
75	64·5	130	113·4	185	162·7	240	211·8	295	261·1
80	68·9	135	117·9	190	167·2	245	216·3	300	265·5

3. Bestimmung des Invertzuckers nach Meißl.

25 ccm Kupfersulfatlösung und 25 ccm Seignettesalz-Natronlauge werden mit soviel Invertzuckerlösung versetzt, daß höchstens 0,245 g Invertzucker zur Bestimmung kommen. Diese Mischung wird mit Wasser auf 100 ccm gebracht, zum Sieden erhitzt und 2 Minuten lebhaft gekocht.

Tabelle zur Bestimmung des Invertzuckers.

Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg
90	46·9	160	84·3	230	123·2	300	163·8	370	206·1
95	49·5	165	87·0	235	126·0	305	166·8	375	209·2
100	52·1	170	89·7	240	128·9	310	169·7	380	212·4
105	54·8	175	92·4	245	131·8	315	172·7	385	215·5
110	57·5	180	95·2	250	134·6	320	175·6	390	218·7
115	60·1	185	97·8	255	137·5	325	178·6	395	221·8
120	62·8	190	100·6	260	140·4	330	181·6	400	224·9
125	65·5	195	103·4	265	143·2	335	184·7	405	228·6
130	68·1	200	106·3	270	146·1	340	187·8	410	232·1
135	70·8	205	109·1	275	149·0	345	190·8	415	235·7
140	73·5	210	111·9	280	151·9	350	193·8	420	239·2
145	76·1	215	114·7	285	154·9	355	196·8	425	242·7
150	78·9	220	117·5	290	157·8	360	199·8	430	246·3
155	81·6	225	120·4	295	160·8	365	203·0		

4. Bestimmung der Lävulose.

25 ccm Kupferlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung (Bereitung siehe S. 559) und 50 ccm Wasser werden zum Sieden erhitzt. Nachdem 25 ccm der Lävuloselösung, welche nicht mehr als 1-proz. sein darf, zugesetzt sind, wird noch 15 Minuten im Sieden unterhalten.

Tabelle zur Bestimmung der Lävulose nach Lehmann.

Kupfer mg	Lävulose mg	Kupfer mg	Lävulose mg	Kupfer mg	Lävulose mg	Kupfer mg	Lävulose mg	Kupfer mg	Lävulose mg
20	7·15	100	54·39	180	104·39	260	157·88	340	214·73
30	12·87	110	60·52	190	110·86	270	164·51	350	222·21
40	18·74	120	66·72	200	117·36	280	171·44	360	229·76
50	24·59	130	72·81	210	123·92	290	178·53	370	237·39
60	30·48	140	79·01	220	130·36	300	185·63	380	244·43
70	36·40	150	85·31	230	137·23	310	192·81		
80	42·37	160	91·63	240	143·97	320	199·97		
90	48·38	170	97·99	250	150·76	330	207·36		

Branntwein und Liköre.

Von

Dr. G. Schüle, Straßburg i. E.

Die Spirituosen sind alkoholreiche, aus vergorenen Frucht- und Pflanzensäften oder Maischen durch Destillation gewonnene Getränke. Je nachdem diese Destillate unverändert (höchstens durch Wasserzusatz auf eine geeignete Konzentration gebracht) oder mit Zucker resp. Pflanzenextrakten vermischt zum Genuß gelangen, unterscheidet man die eigentlichen Branntweine und die Liköre. Bei den letzteren bezeichnet man die zuckerreichen, mit aromatischen Stoffen versetzten als eigentliche Liköre im Gegensatz zu den zuckerarmen oder zuckerfreien, mit Pflanzenextrakten vermischten Bitter-Likören. Da die Spirituosen, abgesehen von ihren künstlichen Zutaten, im wesentlichen nur einen Teil von vergorenen Flüssigkeiten darstellen, so muß sich auch ihre Untersuchung derjenigen solcher Flüssigkeiten (z. B. Wein) in vieler Beziehung anschließen.

Bei der Untersuchung sind die einzelnen Bestandteile in Gewichtsprozenten, d. h. Gramme in 100 g anzugeben; bei den Likören ist es jedoch zweckmäßig, zugleich den Gehalt pro Liter, d. h. Gramme in 1000 ccm zu berechnen.

Alle volumetrischen Bestimmungen sind auf die Normaltemperatur 15° C. zu beziehen.

Probenahme.

Für die chemische Untersuchung ist eine Probe von mindestens 500 ccm zu entnehmen und sind hierzu nur reine Glasflaschen und reine, ungebrauchte Korkstopfen zu verwenden. Etwaige Siegel sollen nicht auf dem Verschlußkork selbst angebracht werden, sondern seitlich, auf den Befestigungsschnüren des letzteren.

Untersuchungsmethoden.

1. Sinnenprüfung.

Diese erstreckt sich auf Farbe, Klarheit, Geruch und Geschmack. Die Prüfung auf Geruch und Geschmack wird am besten in den auf zirka 30° C. erwärmten Proben vorgenommen, und zwar sowohl in den unveränderten Proben als auch in den auf zirka 30 Vol.-Proz. verdünnten.

Bei Anwesenheit von viel Bukettstoffen empfiehlt es sich, den Branntwein bei zirka 30° C. wiederholt mit wenig fein-poröser Holzkohle zu behandeln, zu filtrieren und die Filtrate sowie das aus der Kohle mittels Chloroform ausgezogene Extrakt für sich zu prüfen. Das letztere enthält die meisten Bukettstoffe, während das Fuselöl zum größten Teil im Filtrat verbleibt.

2. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Das spezifische Gewicht wird in üblicher Weise mit Hilfe des Pyknometers (dessen Hals nicht mehr als 6 mm lichte Weite haben darf; vergl. auch S. 573) oder mit der großen Westphalschen Wage bestimmt. Die Anwendung von Aräometern ist nur dann zulässig, wenn sie die genaue Ablesung der vierten Dezimale gestatten.

3. Bestimmung des Alkohols.

Bei den eigentlichen Branntweinen (gewöhnlicher Trinkbranntwein, Kirschbranntwein, Arrak u. s. w.) ergibt sich der Alkoholgehalt unmittelbar aus dem spezifischen Gewicht mit Hilfe der Alkohol-Tabelle von K. Windisch[1]) und zwar Gramme Alkohol in 100 ccm Branntwein. Um zu erfahren, wieviel Gramm Alkohol 100 g untersuchte Substanz enthalten, muß die gefundene Alkoholzahl noch durch das spezifische Gewicht des Branntweins dividiert werden.

Wenn man eine genügende Menge von Branntwein zur Verfügung hat, kann die Bestimmung des spezifischen Gewichts und des Alkohols mit dem Alkoholometer ausgeführt werden. Es sind hierzu die amtlich geeichten Normalinstrumente oder genau nach solchen geprüfte, gewöhnliche Alkoholometer und die bekannten Reduktionstabellen auf Normaltemperatur zu benutzen.

Bei Likören und allen extraktreichen Spirituosen muß der Alkohol durch Destillation bestimmt werden. In einem 100 ccm-Meßkölbchen mißt

[1]) Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem spezifischen Gewicht. Berlin 1893. s. auch im Kap. „Wein“ S. 664 ff.

man bei 15° C. 100 ccm des zu untersuchenden Branntweins ab, gibt diese Flüssigkeit in einen Destillierkolben, spült den im Meßkölbchen zurückbleibenden Rest von Branntwein mit ca. 25 ccm destilliertem Wasser nach und destilliert in dasselbe Meßkölbchen, in welchem der Branntwein abgemessen wurde, annähernd 100 ccm über, ergänzt das Destillat mit destilliertem Wasser bei 15° C. auf 100 ccm und bestimmt mit dem Pyknometer das spezifische Gewicht. Oder man verfährt wie bei Wein, indem man den von der Bestimmung des spezifischen Gewichts her noch im Pyknometer befindlichen Branntwein in einen ca. 200 ccm haltenden Destillierkolben gießt, 3 mal mit destilliertem Wasser nachspült und in das Pyknometer selbst zurückdestilliert. Bei sehr alkoholreichen Branntweinen werden 25 ccm in den Destillierkolben abgemessen, zu annähernd 60 ccm mit Wasser gebracht und wie oben in ein Pyknometer abdestilliert.

Aus Spirituosen mit einem Gehalt an aromatischen Stoffen müssen die ätherischen Öle und Ester vor der Alkoholbestimmung mit Kochsalz abgeschieden werden, wobei nach den Vorschriften der amtlichen Verordnung vom 8. Dezember 1891 (Zsch. f. anal. Chemie, **31**, A. V., S. 12) folgendermaßen zu verfahren ist.

Eine ca. 300 ccm fassende, mit Glasstöpsel versehene Bürette wird bis zum Teilstrich 30 ccm mit gewöhnlichem, körnigem (nicht pulverisiertem!) Kochsalz gefüllt. Sodann werden genau 100 ccm des zu untersuchenden Fabrikats in die Bürette gegeben, mit Wasser bis zum Teilstrich 270 aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und unter kräftigem Schütteln so lange Kochsalz zugesetzt, bis auf dem Boden der Bürette eine Schicht ungelöstes Salz in Höhe von einigen Millimetern dauernd zurückbleibt. Anhaltendes, kräftiges Schütteln ist erforderlich, damit eine vollständig gesättigte Salzlösung entsteht. Die Bürette wird alsdann senkrecht in einen Halter gespannt und bleibt etwa $^1/_2$ Stunde lang in Ruhe, wobei sich ätherische Öle, Ester etc. als eine dünne, ölige, an der Oberfläche schwimmende Schicht ausscheiden. Diese Absonderung wird durch öfteres Anklopfen an die Bürette beschleunigt; auch werden dadurch die etwa an der Wandung der Bürette haftenden Tröpfchen von ätherischem Öl zum Aufsteigen gebracht.

Nach Verfluß von $^1/_2$ Stunde wird die Menge der alkoholischen Salzlösung festgestellt (die ölige Schicht der aromatischen Bestandteile enthält keinen Alkohol und darf daher nicht mitgemessen werden!); die Hälfte der alkoholhaltigen Salzlösung läßt man langsam in einen Destillierkolben fließen und destilliert in eine geeignete Vorlage wie üblich.

Die abgeschiedenen ätherischen Öle können in Äther gelöst und zur weiteren Untersuchung verwendet werden.

Zur Verhütung des Schäumens der kochenden Flüssigkeiten beim Destillieren setzt man diesen etwas Tannin zu; bei etwaigem Stoßen leistet ein Zusatz von haselnußgroßen Marmor- oder Bimssteinstückchen oder von Platindraht gute Dienste. Wenn auch dies versagt, muß im Wasserdampfstrom destilliert werden. In letzterem Falle ist eine nochmalige, aber direkte Destillation (ohne Zuhilfenahme eines Dampfstromes) anzuraten, unerläßlich ist eine solche, wenn in das Destillat flüchtige Säuren mit übergegangen sind. Die flüchtige Säure ist vor Wiederholung der Destillation zu neutralisieren.

4. Bestimmung des Extraktes und der Asche.

Läßt ein niedriges spezifisches Gewicht auf einen nur geringen Extraktgehalt schließen, so werden 50 ccm Branntwein in einer flachen Platinschale langsam abgedampft, wobei wallendes Sieden zu vermeiden ist und wie bei Wein $2^1/_2$ Stunden im Dampftrockenschrank getrocknet. Bei zuckerreichen Likören ist die anzuwendende Menge so zu bemessen, daß der Trockenrückstand nicht über 3 g in 100 ccm beträgt. Man nimmt daher bei sehr süßen Likören nur 5 g, bei weniger süßen ca. 10 g zur Extraktbestimmung und verfährt wie oben. Bei den Likören ist die für die direkte Extraktbestimmung zu verwendende Menge durch Wägen, nicht durch Abmessen zu bestimmen, und das Abdampfen darf anfangs nur langsam geschehen, um Verluste zu vermeiden.

Die direkte Methode der Extraktbestimmung hat den Nachteil, daß bei zuckerreichen Likören ein Trocknen des Extraktes bis zum gleichbleibenden Gewicht manchmal nur schwer und häufig garnicht durchführbar ist; man tut daher besser, in diesem Falle den Extraktgehalt nach der indirekten Methode zu bestimmen. 50 ccm Likör werden mit 25 ccm destilliertem Wasser auf das $1^1/_2$-fache verdünnt, der Alkohol verdampft und mit destilliertem Wasser wieder auf 50 ccm gebracht, gut gemischt, das spezifische Gewicht festgestellt und aus der für Wein offiziell aufgestellten Tabelle[1]) das Extrakt gefunden.

Oder man entgeistet eine abgewogene Menge Likör, etwa 70 bis 100 g, und füllt mit destilliertem Wasser zum ursprünglichen Gewicht auf, mischt vollständig, bestimmt das spez. Gew. und ermittelt aus der bezeichneten Extrakttafel den diesem entsprechenden Extraktgehalt.

Zur Bestimmung der Mineralbestandteile wird das Extrakt wie bei Wein verascht und die Asche nach bekannten Methoden auf die einzelnen Bestandteile, hauptsächlich giftige Metalle, untersucht.

---

[1]) Tafel zur Ermittelung des Zuckergehaltes wäßriger Zuckerlösungen aus der Dichte bei 15° C. Berlin 1896. s. a. S. 665 ff.

5. Bestimmung der freien Säuren.

In den Branntweinen können alle, schon im Rohmaterial vorhandenen oder erst bei der Gärung entstandenen flüchtigen Säuren enthalten sein. Neben Essigsäure treten Ameisensäure, Buttersäure, Caprinsäure, in einzelnen Fällen Blausäure und manchmal auch Kohlensäure auf. In betrügerischer Absicht wird den Branntweinen mitunter Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt, um das sogenannte Perlen hervorzubringen, oder um den Geschmack zu verbessern resp. zu verschärfen. Die Salzsäure wird alsdann im Destillat mit Silbernitrat, die Schwefelsäure im Rückstand mit Chlorbaryum oder mit einigen Tropfen einer 0,01-proz. Methylviolettlösung nachgewiesen. Vergl. Nachweis freier Mineralsäuren im Essig, S. 591.

Bestimmung der Gesamtsäure. Vor der Bestimmung der Gesamtsäure ist der Branntwein zunächst mit Kalkwasser auf Kohlensäure zu prüfen und, wenn solche vorhanden, dieselbe durch Erhitzen bis zum Kochen, nötigenfalls durch Kochen am Rückflußkühler, zu entfernen. Von dem kohlensäurefreien Branntwein werden alsdann 50 ccm mit $^1/_{10}$ N.-Lauge titriert. Bei farblosen und schwach gefärbten Spirituosen dient Phenolphtalein als Indikator; da hierbei jedoch die Endreaktion manchmal unsicher ist, empfiehlt es sich, zu übertitrieren und mit zehnfach schwächerer Säure zurückzutrieren. Bei dunkel gefärbten Spirituosen muß nach der Tüpfelmethode unter Anwendung von empfindlichem, violettem Lackmuspapier (Azolitminpapier) titriert werden. Alkoholreiche Spirituosen sind mit Wasser zu verdünnen und eine 50 ccm ursprünglicher Flüssigkeit entsprechende Menge zu titrieren. Die Gesamtsäure wird als Essigsäure auf Gewichtsprozente berechnet. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge = 0,006 g Essigsäure.

Bestimmung der einzelnen flüchtigen Säuren. Nach E. Sell (Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 1891, **7**, 235) wird die alkoholische Flüssigkeit entgeistet, die flüchtigen Säuren werden abdestilliert und das saure Destillat wird der Reihe nach auf Caprinsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure untersucht. Zur Isolierung der Caprinsäure wird das Destillat durch mehrmaliges Schütteln mit Äther ausgezogen, der Ätherauszug in einem tarierten Trockengläschen verdunstet, der Rückstand gewogen und als Caprinsäure berechnet.

Die Ameisensäure kann nach Porter und Ruyssen (Zsch. f. anal. Chemie, **16**, 250) durch Reduktion von Quecksilberchlorid bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird das wäßerige, caprinsäurefreie Destillat neutralisiert und mit Quecksilberchlorid auf dem Wasserbad erwärmt, wobei das Quecksilberchlorid nach der Gleichung

$$2\,HgCl_2 + H\,.\,CO\,.\,OH = Hg_2Cl_2 + 2\,HCl + CO_2$$

zu unlöslichem Quecksilberchlorür reduziert wird; dieses wird auf einem tarierten Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. 1 g $Hg_2Cl_2 = 0{,}098$ g Ameisensäure.

Nach Macnair (Zsch. f. anal. Chemie, **27**, 298) erhält man die Menge der Ameisensäure dadurch, daß man das von Caprinsäure befreite Säuregemisch titriert und hierauf die Ameisensäure durch 10 Minuten langes Kochen mit einem Gemisch von 12 g Kaliumbichromat, 30 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser oxydiert, wobei Essigsäure und Buttersäure unverändert bleiben. Destilliert man die letzteren ab und titriert dieselben, so ergibt sich aus der Differenz der Titration vor und nach der Oxydation die Ameisensäure.

Das von Caprinsäure und Ameisensäure befreite Destillat wird mit Barytwasser genau neutralisiert, zur Trockne eingedampft und der Rückstand bei 30° C. mit absolutem Alkohol behandelt, wobei buttersaurer Baryt in Lösung geht und Baryumacetat zurückbleibt. Die vom Alkohol befreiten Salze werden, jedes für sich, mit einer genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die freiwerdende Essig-, bezw. Buttersäure abdestilliert und titriert. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali = 0,0088 g Buttersäure.

Die Blausäure kommt im Branntwein sowohl in freiem Zustande (Kirschwasser) als auch in gebundener Form (z. B. im Zwetschgenbranntwein) vor.

Zum Nachweis der freien Blausäure werden 5 ccm Branntwein in einem Reagensglas mit einigen Tropfen frisch bereiteter Guajaktinktur und 2 Tropfen stark verdünnter Kupfersulfatlösung versetzt und die Flüssigkeiten durch Stürzen des Glases rasch gemischt. Ist freie Blausäure vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit blau.

Die gebundene Blausäure wird nachgewiesen, indem man 5 ccm Branntwein mit Alkalilauge alkalisch macht und nach 5 Minuten Essigsäure bis zur ganz schwach sauren Reaktion zufügt; die nunmehr in freiem Zustande vorhandene Blausäure wird wie oben erkannt. Sind gleichzeitig freie und gebundene Blausäure vorhanden, so gibt der mit Alkalilauge behandelte Branntwein eine, seinem Gehalt an gebundener Blausäure entsprechende, intensivere Blaufärbung, als die gleiche Menge des direkt mit Kupferguajaktinktur behandelten Branntweins. Beim Verdünnen des Branntweins mit Wasser tritt dieser Unterschied meistens noch deutlicher hervor.

Bestimmung der freien Blausäure: 200—500 ccm Branntwein werden mit einer abgemessenen, aber überschüssigen Menge einer schwachen titrierten Silbernitratlösung (3,150 g Silbernitrat im l; also 1 ccm = $^1/_2$ mg Blausäure) versetzt, die Flüssigkeit wird zu einem bestimmten Volumen

aufgefüllt, filtriert und im Filtrat das überschüssige Silber durch Titrieren mit einer verdünnten Rhodanammoniumlösung von bekanntem Gehalt unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator bestimmt. Was beim Zurücktitrieren weniger an Silber gefunden wird, als vorher zugesetzt wurde, entspricht der Blausäure (vergl. die analoge Bestimmung von Chlor, Bd. I, S. 142; vgl. auch Bd. I, S. 556).

Bestimmung der gesamten Blausäure: 200—500 ccm Branntwein werden mit Ammoniak stark alkalisch gemacht, sofort mit überschüssiger Silbernitratlösung, wie oben, versetzt und sogleich mit verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert. Die Mischung füllt man auf ein bestimmtes Volumen auf, filtriert und bestimmt im Filtrat das überschüssige Silber wie oben.

Der Unterschied zwischen der gesamten und der freien Blausäure entspricht der Menge der an Aldehyde (Benzaldehyd) gebundenen Blausäure.

Enthält ein Branntwein Extrakt oder Chlorverbindungen, so ist die Blausäure im Destillat zu bestimmen. Beim Destillieren ist die bei 10 angegebene Vorsichtsmaßregel zu beobachten.

6. Bestimmung des Zuckers.

Von den verschiedenen Zuckerarten ist der Rohrzucker wegen seiner Reinheit bei entsprechender Billigkeit zur Likörfabrikation der geeignetste und weitaus häufigste. Nur bei gleichzeitig alkohol- und zuckerreichen Likören kann seine Anwendung Schwierigkeiten bereiten, weil infolge des hohen Alkoholgehalts ein Auskrystallisieren von Zucker fast mit Sicherheit zu erwarten ist. Diesem Übelstand suchen jedoch die Fabrikanten dadurch zu begegnen, daß sie den Rohrzucker teilweise invertieren, indem sie einen Teil desselben mit Zitronensäure oder Weinsäure kochen.

Stärkezucker, sogenannter Kapillärsirup, dürfte wegen seines Dextringehaltes, durch den leicht Trübungen in den Likören verursacht werden können, nur selten zur Verwendung kommen; dagegen kann durch Zusatz von Pflanzenextrakten sowohl Traubenzucker als auch Invertzucker in die Liköre gelangen.

Die quantitative Bestimmung des Zuckers wird bei den eigentlichen Branntweinen gewichtsanalytisch, und zwar sowohl direkt als auch nach der Inversion ausgeführt; in den Likören kann der Zuckergehalt ebenfalls gewichtsanalytisch oder aber durch Polarisation ermittelt werden; bei Likören ist es üblich, den Zuckergehalt pro Liter, d. h. Gramm in 1000 ccm, anzugeben. Jeder Likör oder Branntwein ist zunächst darauf zu prüfen, ob er bloß Rohrzucker allein oder außerdem

noch Invertzucker enthält; dies geschieht dadurch, daß man einige Kubikzentimeter des Likörs oder Branntweins in einem Reagensglas mit etwas Wasser verdünnt, einige Tropfen Kupfersulfat und so viel Natronlauge hinzusetzt, daß eine klare blaue Flüssigkeit entsteht. Bleibt diese beim Erwärmen unverändert, so ist bloß Rohrzucker vorhanden, tritt dagegen ein gelber oder roter Niederschlag von Kupferoxydul auf, so ist damit die Gegenwart anderer Zuckerarten erwiesen. Anstatt wie oben Kupfersulfat und Natronlauge anzuwenden, kann man sich selbstverständlich auch Fehlingscher Lösung (S. 402, 558 u. 610) zum Nachweis reduzierender Zuckerarten bedienen.

Von dem zu untersuchenden Branntwein stellt man sich 150 bis 200 ccm einer neutralen, alkoholfreien Lösung dar, welche möglichst annähernd (aber nicht über) 1 Proz. Extrakt enthält, und benutzt hiervon je 25 ccm zur Zuckerbestimmung nach Meißl-Allihn (S. 559). — Hatte die qualitative Prüfung einen Gehalt an Invertzucker ergeben, so werden 70 ccm obiger Lösung mit 10 ccm $^1/_5$ N.-Salzsäure 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, die hierdurch invertierte Zuckerlösung nach dem Erkalten neutralisiert, zu 100 ccm aufgefüllt und je 25 ccm zur Bestimmung des Invertzuckers nach S. 401 ff. und 560 verwendet.

Die Zuckerbestimmung durch Polarisation wird nach der amtlichen Vorschrift vom 8. Juli 1889 (Zsch. f. anal. Chemie **28**, A. V. u. E. S. 46.) folgendermaßen ausgeführt. Liköre, welche beim Erwärmen mit alkalischer Kupferlösung keine Reaktion auf Invertzucker gegeben haben, werden (nötigenfalls nach vorherigem Entfärben mit Blutkohle) direkt im 200 mm-Rohr, oder bei sehr hohem Zuckergehalt im 100 mm-Rohr polarisiert. Die Gegenwart von Alkohol ist hierbei von keinem störenden Einfluß. Die ätherischen Öle, welche in den Likören vorkommen, haben, obgleich sie drehend wirken, ihrer geringen Menge wegen keinen Einfluß auf die Zuckerbestimmung.

Die Anzahl Gramme Rohrzucker R im Liter findet man, wenn A die auf 200 mm bezogene Ablenkung bedeutet, aus der Gleichung

$$R = 2{,}6048 \cdot A$$ (vgl. jedoch S. 389 u. 390).

Ist der Likör invertzuckerhaltig, so muß vor allem der Alkohol entfernt werden, da dieser die Drehung der genannten Zuckerart nicht unerheblich ändert. Man mißt ein bestimmtes Volumen (am besten 50 ccm) Likör mit der Pipette in eine Porzellanschale ab und verdampft auf dem Wasserbad nahezu die Hälfte der Flüssigkeit. Im Falle der Likör sauer reagieren sollte, wird er vor dem Erwärmen mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisiert. Den Abdampfrückstand in der Schale spült man in einen 100 ccm-Kolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. Die eine Hälfte der Flüssigkeit wird dann direkt polarisiert, die andere nach der Inversion mit Salzsäure. Zum Zwecke des Invertierens werden genau 50 ccm Zucker-

lösung mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt, das Gefäß wird unter öfterem Umschwenken 15 Minuten lang in ein Wasserbad von 67 bis 70° C. gestellt, hierauf rasch abgekühlt und bei 15° C. auf 100 ccm gebracht. Beide Lösungen müssen nötigenfalls mit Blutkohle entfärbt werden.

Bezeichnet:

A die Ablenkung der nicht invertierten Lösung,

B die Ablenkung der invertierten Lösung,

beide bezogen auf 200 mm Rohrlänge,

V die zur Analyse angewandte Anzahl Kubikzentimeter Likör,

t die Temperatur der invertierten Lösung bei der Polarisation,

so berechnet sich die Anzahl Gramme Rohrzucker R, welch in 1 l des Likörs enthalten sind, durch die Formel

$$R = \frac{26{,}048\,(A - B)}{(142{,}4 - {}^1/_2\,t)\,V},$$

wobei in den Fällen, wo die ursprüngliche Lösung rechtsdrehend +, die invertierte linksdrehend — ist, die Differenz A — B in die Summe A + B übergeht.

Hält man die Temperatur t auf 20° C., so wird

$$R = 196{,}35\,\frac{A + B}{V}.$$

Bei stark invertzuckerhaltigen Likören ist zum Zweck steueramtlicher Berechnungen nur die Ablenkung B der invertierten Lösung zu Grunde zu legen.

Die zu 1 l Likör verwandte Anzahl Gramme Zucker r findet man dann aus der Formel

$$r = \frac{26{,}048 \times B}{(42{,}4 - {}^1/_2\,t)\,V},$$

und für t = 20° C.:

$$r = 797{,}55\,\frac{B}{V}.$$

Dextrin kann wie bei Honig entweder durch das Gärverfahren oder nach der Methode von J. König und W. Karsch bestimmt werden. Vergl. auch die Arbeiten von E. Beckmann über Nachweis von Stärkesirup und Dextrin im Honig. (Zsch. f. anal. Chemie 1896, S. 263. Vergl. auch oben S. 536 und 541.)

7. Bestimmung des Glyzerins.

Die Bestimmung des Glyzerins in Likören wird nach dem Entgeisten wie bei Wein mit mehr als 2 g Zucker in 100 ccm ausgeführt (vergl. S. 607).

8. Nachweis und Bestimmung künstlicher Süßstoffe.

Künstliche Süßstoffe, wie Saccharin, Dulcin, Glucin werden wie bei Wein oder Bier nachgewiesen und bestimmt.

9. Bestimmung des Fuselöls[1]).

Die Bestimmung des Fuselöls geschieht nach dem von Röse aufgestellten und von Stutzer und Reitmaier, Eugen Sell und W. Fresenius modifizierten Verfahren der Abscheidung des Fuselöls aus Branntwein durch Ausschütteln desselben mit Chloroform. Das letztere besitzt die Eigenschaft, die höher siedenden Homologen des Äthylalkohols aus wäßriger Lösung viel leichter aufzunehmen als diesen selbst.

Wenn man z. B. einerseits reinen Alkohol und andererseits Alkohol, dem etwas Amylalkohol zugesetzt ist, mit Wasser auf das gleiche spezifische Gewicht verdünnt und gleiche Mengen dieser Lösungen mit je gleichviel Chloroform bei derselben Temperatur ausschüttelt, so zeigt das Chloroform bei der amylalkoholhaltigen Lösung eine erheblich größere Volumvermehrung als beim reinen Alkohol. Auf dieses Verhalten des Chloroforms gründete Röse sein Verfahren zur Bestimmung des Fuselöls.

Zunächst stellte er das Sättigungsverhältnis des Chloroforms für reinen 50-proz. Alkohol fest; sodann ermittelte er in systematischer Reihenfolge und unter den gleichen Verhältnissen für steigenden Gehalt an Amylalkohol die entsprechende Zunahme des Chloroforms, immer bezogen auf die Konzentration 50 Volumprozent.

Da die meisten Trinkbranntweine weniger als 50, meistens aber über 30 Volumprozent Alkohol enthalten, so mußte man fast immer, um nach Röse einen 50-proz. Alkohol zu erhalten, dem Branntwein starken Alkohol zusetzen; da dies unbequemer ist als eine Verdünnung mit Wasser, so empfahlen Stutzer und Reitmaier, anstatt mit Lösungen von 50 Volumprozent mit solchen von 30 Volumprozent zu arbeiten. Für diese Konzentration wurden von den vorgenannten Autoren, sowie im Kaiserl. Gesundheitsamt auf Grund eingehender und umfassender Untersuchungen genaue Tabellen über die Sättigungsverhältnisse des Chloroforms gegenüber reinem Alkohol, sowie für Gemische von Äthyl- und Amylalkohol aufgestellt, welche jetzt allgemein als Grundlage für die Fuselbestimmung angenommen sind.

Der von Röse angegebene Schüttelapparat wurde von H. Herzfeld in der Art modifiziert, daß eine genaue Ablesung des Chloroforms

[1]) Der Bundesrat hat in seiner Sitzung vom 4. Juli 1895 beschlossen, daß an Stelle der amtlichen Bezeichnung „Fuselöl“ in allen amtlichen Fällen zu setzen ist: „Nebenerzeugnisse der Gärung und Destillation“.

ermöglicht wird. Derselbe besteht aus 3 Teilen. Der untere, für die Aufnahme des Chloroforms bestimmte Teil ist ein an seinem Boden halbkugelig zugeschmolzener Zylinder, welcher sich nach oben in eine graduierte Röhre verjüngt und bis zu deren unterstem Teilstrich genau 20 ccm faßt. Die graduierte Röhre ist so bemessen, daß sie vom untersten Teilstrich an reichlich 6 ccm aufnehmen kann und bei einer Einteilung in $^1/_{30}$ ccm die einzelnen Teilstriche mindestens 1,4 mm voneinander entfernt sind, so daß ein Volum von 0,01 ccm noch hinlänglich genau abgelesen werden kann. Der birnförmige Ansatz am oberen Ende der Röhre hat einen Inhalt von 150—180 ccm und kann am Halse mit einem Korkstopfen verschlossen werden. Vor der Benutzung ist der Apparat jedesmal mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure (welche ca. 1 Stunde im Apparat bleibt) zu reinigen; sodann wird er mit Wasser, starkem Alkohol und zuletzt mit trockenem Äther ausgespült. Zur Entfernung des zurückbleibenden Äthers wird der Apparat erwärmt und mittels eines feinen, auf den Grund des Apparates reichenden Glasrohres Luft durch den Apparat geblasen.

Jeder Branntwein, der auf seinen Gehalt an Fuselöl geprüft werden soll, muß vor allem unter Zusatz von Alkalilauge destilliert werden. Zu diesem Zwecke gibt man zu 100 ccm Branntwein einige Tropfen Natronlauge und destilliert hiervon 80 ccm über; das Destillat füllt man auf 100 ccm auf und verwendet dieses zur Fuselbestimmung. Diese Destillation ist bei allen, auch bei ganz farblosen Branntweinen unumgänglich notwendig, wenn man eine sichere Gewähr für die Abwesenheit aller die Untersuchung störenden oder die Richtigkeit des Untersuchungsresultats beeinträchtigenden Körper, wie Kohlensäure, harzartige Bestandteile, Extraktstoffe des Holzes, Farbstoffe etc., haben will.

Die ätherischen Öle, von denen ein 30-proz. Alkohol nach E. Sell überhaupt nicht mehr als 0,045 g in 100 ccm gelöst enthalten kann, sind auf die Fuselbestimmung nur von geringem Einfluß und dieser wird durch die Destillation mit Natronlauge, wenn auch nicht ganz aufgehoben, so doch in weitaus den meisten Fällen auf ein zu vernachlässigendes Minimum herabgedrückt.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes bezw. des Alkoholgehalts des Branntweins. Nachdem der zu untersuchende Branntwein unter Zusatz von Natronlauge destilliert ist, muß zunächst das spezifische Gewicht dieses Destillats ermittelt werden. Diese Bestimmung muß mit der größten Genauigkeit geschehen und es sind hierzu nur ganz genaue Pyknometer von 50 ccm Inhalt zu verwenden. (Die Mohr-Westphalsche Wage oder Alkoholometer sind nicht genügend zuverlässig.) Nach den amtlichen Vorschriften des Bundesrats vom 17. Juli 1895 ist folgendermaßen zu verfahren.

Das Pyknometer wird in reinem und trockenem Zustande gewogen, nachdem es $^1/_2$ Stunde im Wagekasten gestanden hat. Dann wird es bis über die Marke mit (durch Auskochen von Luft und Kohlensäure befreitem) destilliertem Wasser gefüllt und eine Stunde lang in ein Wasserbad von 15° C. gestellt. Nach einstündigem Stehen im Wasserbad wird das Pyknometer herausgenommen und sofort in bekannter Weise die Oberfläche des Wassers auf die Marke eingestellt, der leere Teil des Pyknometerhalses mit einem Stäbchen aus Filtrierpapier ausgetrocknet, der Glasstopfen aufgesetzt, das Pyknometer, äußerlich vollkommen abgetrocknet, in den Wagekasten gestellt und nach $^1/_2$ Stunde gewogen. Die Bestimmung des Wasserinhalts ist 3 mal auszuführen und aus den 3 Wägungen das Mittel zu nehmen. Nach längerem Gebrauch ist das Pyknometer, wie oben angegeben, nachzuprüfen. Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts des Branntweins ist genau so zu verfahren, wie bei der Bestimmung des Wasserinhalts, besonders ist darauf zu achten, daß die Einstellung der Flüssigkeitsoberfläche stets in derselben Weise geschieht. (Ebenso ist mit peinlicher Sorgfalt darauf zu achten, daß alle Luft- oder Gasbläschen aus dem gefüllten Pyknometer entfernt werden.)

Den dem spezifischen Gewicht entsprechenden Alkoholgehalt des Branntweins in Gewichtsprozenten entnimmt man der Alkoholtafel von K. Windisch (vergl. im Abschnitt „Wein“ S. 664 f.).

Verdünnung des Branntweins auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprozent (= 30 Volumprozent). 100 ccm des Branntweins, dessen Alkoholgehalt bestimmt wurde, werden bei 15° C. in einem geeichten Meßkölbchen abgemessen und in eine Flasche von etwa 400 ccm Inhalt gegossen. Die Tafel No. II (S. 576—578) lehrt, wie viel ccm destilliertes Wasser von 15° C. zu 100 ccm Branntwein von dem vorher bestimmten Alkoholgehalt zugefügt werden müssen, um einen verdünnten Branntwein von annähernd 24,7 Gewichtsprozent Alkohol zu erhalten. Man läßt die aus der Tafel II sich ergebende Menge Wasser von 15° C. aus einer genau geeichten Bürette zu dem Branntwein fließen, mischt die Flüssigkeit gut durch und bestimmt bei 15° C. das spezifische Gewicht. Ist der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins höher als 24,7 Gewichtsprozent, so setzt man noch eine, nach Maßgabe der Tab. II berechnete Menge Wasser von 15° C. zu; ist der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins niedriger als 24,7 Gewichtsprozent, so entnimmt man aus der Tab. I die Anzahl der ccm absoluten Alkohols von 15° C., die auf 100 ccm des verdünnten Branntweins zuzusetzen sind. Das Abmessen des zuzusetzenden absoluten Alkohols geschieht mit einer Pipette oder Bürette, die in Fünfzigstel- oder Hundertstel-Kubikzentimeter eingeteilt ist.

Tab. I

(zur Fuselölbestimmung).

Bereitung des Branntweins von 24,7 Gewichtsprozent (= 30 Volumprozent) aus niedrigerprozentigem mittels Zusatzes von absolutem Alkohol bei 15° C.

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproz.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproz.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproz.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproz.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm
22·50	3·52	23·05	2·63	23·60	1·74	24·15	0·85
22·55	3·44	23·10	2·55	23·65	1·66	24·20	0·77
22·60	3·36	23·15	2·47	23·70	1·58	24·25	0·69
22·65	3·28	23·20	2·39	23·75	1·50	24·30	0·61
22·70	3·20	23·25	2·31	23·80	1·42	24·35	0·53
22·75	3·11	23·30	2·23	23·85	1·34	24·40	0·45
22·80	3·04	23·35	2·15	23·90	1·26	24·45	0·37
22·85	2·96	23·40	2·07	23·95	1·18	24·50	0·29
22·90	2·88	23·45	1·98	24·00	1·09	24·55	0·21
22·95	2·79	23·50	1·90	24·05	1·01	24·60	0·12
23·00	2·71	23·55	1·82	24·10	0·93	24·65	0·04

Beträgt der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins nicht weniger als 24,6 und nicht mehr als 24,8 Gewichtsprozent, so wird er durch den berechneten Wasser- resp. Alkoholzusatz hinreichend genau auf 24,7 Gewichtsprozent gebracht; von einer nochmaligen Alkoholbestimmung kann in diesem Falle abgesehen werden. Wird dagegen der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins kleiner als 24,6, oder größer als 24,8 Gewichtsprozent gefunden, so muß der Alkoholgehalt nach Zugabe der berechneten Menge Wasser, bezw. Alkohol, nochmals bestimmt werden, um festzustellen, ob er nunmehr hinreichend genau 24,7 Gewichtsprozent ist. Ein hierbei sich ergebender Unterschied muß durch einen dritten Zusatz von Wasser, bezw. Alkohol, nach Maßgabe der Tafeln II, bezw. I, ausgeglichen werden.

Ausschütteln des verdünnten Branntweins von 24,7 Gewichtsprozent Alkohol mit Chloroform. Zwei genau geeichte Schüttelapparate werden in zwei geräumige, mit Wasser gefüllte Zylinder gesenkt und das Wasser auf die Temperatur 15° C. gebracht. Sodann gießt man unter Anwendung eines Trichters, dessen in eine Spitze auslaufende Röhre bis zu dem Boden der Schüttelapparate reicht, in jeden der beiden Schüttelapparate etwa 20 ccm Chloroform von 15° C. und stellt die Oberfläche des Chloroforms genau auf den untersten, die Zahl 20 tragenden Teilstrich ein; einen etwaigen Überschuß an Chloroform

nimmt man mit einer langen, in eine Spitze auslaufenden Glasröhre mit der Vorsicht aus den Apparaten, daß die Wände derselben nicht von Chloroform benetzt werden. In jeden Apparat gibt man 100 ccm des auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprozent und auf eine Temperatur von 15° C. gebrachten Branntweins und läßt je 1 ccm verdünnte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,286 bei 15° C. zufließen. Man verstopft die Apparate und läßt sie zum Ausgleich der Temperatur etwa $^1/_4$ Stunde in dem Kühlwasser von 15° C. schwimmen. Dann nimmt man einen gut verstopften Apparat aus dem Kühlwasser heraus, trocknet ihn äußerlich rasch ab, läßt durch Stürzen des Apparats den ganzen Inhalt in den weiten Teil des Apparates fließen, schüttelt das Flüssigkeitsgemenge ca. 150 mal kräftig durch und senkt den Apparat wieder in das Kühlwasser von 15° C., genau ebenso verfährt man mit allen anderen Apparaten. Zur Ersparnis an Zeit und zur Erhöhung der Sicherheit ist es sehr zu empfehlen, eine größere Anzahl von Apparaten zugleich mit einer maschinellen Einrichtung, wie sie in der Zsch. angew. Chemie 1893, 132 beschrieben ist, zu schütteln. Das Chloroform sinkt rasch zu Boden; kleine, in der Flüssigkeit schwebende Chloroformtröpfchen bringt man durch Neigen und Quirlen der Apparate zum Niedersinken. Temperaturschwankungen im Kühlwasser sind sorgfältig zu vermeiden. Wenn das Chloroform sich vollständig gesammelt hat, wird sein Volumen, d. h. der Stand des Chloroforms in der eingeteilten Röhre, abgelesen.

Berechnung der Menge des in dem Branntwein enthaltenen Fuselöls. Zur Berechnung des Gehalts der Branntweine an Fuselöl muß die Volumenvermehrung bekannt sein, welche das Chloroform beim Schütteln mit vollkommen reinem Weingeist von 24,7 Gewichtsprozent Alkohol erfährt. Man bestimmt diese in der Weise, daß man sich aus dem reinsten Erzeugnisse der Branntweinrektifikation, dem sogenannten neutralen Weinsprit, einen vollkommen fuselfreien Alkohol herstellt, indem man eine genügende Menge desselben unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge destilliert, die zuerst übergehenden 20 Proz. und die zuletzt übergehenden 60 Proz. unberücksichtigt läßt und die mittlere Fraktion einer nochmaligen langsamen Destillation unterwirft, unter Ausscheidung des zuerst und zuletzt übergehenden Produkts. Das so gewonnene, fuselfreie Destillat wird nach den vorstehenden Vorschriften auf 24,7 Gewichtsprozent verdünnt und das Volumen des Chloroforms nach dem Schütteln festgestellt. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieses Versuchs mit reinstem Branntwein ist der Alkoholgehalt mit größter Genauigkeit auf 24,7 Gewichtsprozent zu bringen und die Ermittelung des Chloroformvolumens für jeden Schüttelapparat drei- bis fünfmal zu wiederholen.

Tab. II.

Verdünnung von höherprozentigem Branntwein auf 24,7 Ge-

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm
24·7	0·1	29·2	17·6	33·7	34·8	38·2	51·7	42·7	68·2	47·2	84·4
24·8	0·5	29·3	18·0	33·8	35·2	38·3	52·1	42·8	68·6	47·3	84·8
24·9	0·9	29·4	18·3	33·9	35·5	38·4	52·4	42·9	69·0	47·4	85·1
25·0	1·3	29·5	18·7	34·0	35·9	38·5	52·8	43·0	69·3	47·5	85·5
25·1	1·7	29·6	19·1	34·1	36·3	38·6	53·2	43·1	69·7	47·6	85·8
25·2	2·0	29·7	19·5	34·2	36·7	38·7	53·5	43·2	70·0	47·7	86·2
25·3	2·4	29·8	19·9	34·3	37·1	38·8	53·9	43·3	70·4	47·8	86·5
25·4	2·8	29·9	20·3	34·4	37·4	38·9	54·3	43·4	70·8	47·9	86·9
25·5	3·2	30·0	20·7	34·5	37·8	39·0	54·7	43·5	71·1	48·0	87·2
25·6	3·6	30·1	21·0	34·6	38·2	39·1	55·0	43·6	71·5	48·1	87·6
25·7	4·0	30·2	21·4	34·7	38·6	39·2	55·4	43·7	71·9	48·2	87·9
25·8	4·4	30·3	21·8	34·8	39·0	39·3	55·7	43·8	72·3	48·3	88·3
25·9	4·8	30·4	22·2	34·9	39·3	39·4	56·1	43·9	72·6	48·4	88·7
26·0	5·2	30·5	22·6	35·0	39·7	39·5	56·5	44·0	72·9	48·5	89·0
26·1	5·6	30·6	23·0	35·1	40·1	39·6	56·9	44·1	73·3	48·6	89·4
26·2	5·9	30·7	23·3	35·2	40·5	39·7	57·2	44·2	73·7	48·7	89·7
26·3	6·3	30·8	23·7	35·3	40·8	39·8	57·6	44·3	74·0	48·8	90·1
26·4	6·7	30·9	24·1	35·4	41·2	39·9	58·0	44·4	74·4	48·9	90·4
26·5	7·1	31·0	24·5	35·5	41·6	40·0	58·4	44·5	74·7	49·0	90·8
26·6	7·5	31·1	24·9	35·6	42·0	40·1	58·7	44·6	75·1	49·1	91·1
26·7	7·9	31·2	25·3	35·7	42·3	40·2	59·1	44·7	75·5	49·2	91·5
26·8	8·3	31·3	25·6	35·8	42·7	40·3	59·5	44·8	75·8	49·3	91·8
26·9	8·7	31·4	26·0	35·9	43·1	40·4	59·8	44·9	76·2	49·4	92·2
27·0	9·1	31·5	26·4	36·0	43·5	40·5	60·2	45·0	76·5	49·5	92·5
27·1	9·4	31·6	26·8	36·1	43·8	40·6	60·6	45·1	76·9	49·6	92·9
27·2	9·8	31·7	27·2	36·2	44·2	40·7	60·9	45·2	77·3	49·7	93·2
27·3	10·2	31·8	27·6	36·3	44·6	40·8	61·3	45·3	77·6	49·8	93·6
27·4	10·6	31·9	27·9	36·4	45·0	40·9	61·7	45·4	78·0	49·9	93·9
27·5	11·0	32·0	28·3	36·5	45·3	41·0	62·0	45·5	78·3	50·0	94·3
27·6	11·4	32·1	28·7	36·6	45·7	41·1	62·4	45·6	78·7	50·1	94·6
27·7	11·8	32·2	29·1	36·7	46·1	41·2	62·8	45·7	79·1	50·2	95·0
27·8	12·2	32·3	29·5	36·8	46·5	41·3	63·1	45·8	79·4	50·3	95·3
27·9	12·6	32·4	29·8	36·9	46·8	41·4	63·5	45·9	79·8	50·4	95·7
28·0	12·9	32·5	30·2	37·0	47·2	41·5	63·9	46·0	80·1	50·5	96·0
28·1	13·3	32·6	30·6	37·1	47·6	41·6	64·2	46·1	80·5	50·6	96·4
28·2	13·7	32·7	31·0	37·2	48·0	41·7	64·6	46·2	80·8	50·7	96·7
28·3	14·1	32·8	31·4	37·3	48·3	41·8	65·0	46·3	81·2	50·8	97·1
28·4	14·5	32·9	31·7	37·4	48·7	41·9	65·3	46·4	81·6	50·9	97·4
28·5	14·9	33·0	32·1	37·5	49·1	42·0	65·7	46·5	81·9	51·0	97·8
28·6	15·3	33·1	32·5	37·6	49·5	42·1	66·1	46·6	82·3	51·1	98·1
28·7	15·6	33·2	32·9	37·7	49·8	42·2	66·4	46·7	82·6	51·2	98·5
28·8	16·0	33·3	33·3	37·8	50·2	42·3	66·8	46·8	83·0	51·3	98·8
28·9	16·4	33·4	33·7	37·9	50·6	42·4	67·1	46·9	83·3	51·4	99·1
29·0	16·8	33·5	34·0	38·0	51·0	42·5	67·5	47·0	83·7	51·5	99·5
29·1	17·2	33·6	34·4	38·1	51·4	42·6	67·9	47·1	84·1	51·6	99·8

Tab. II.

wichtsprozent (= 80 Volumprozent) mittels Wassers bei 15° C.

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm
51·7	100·2	56·2	115·6	60·7	130·6	65·2	145·2	69·7	159·3	74·2	178·1
51·8	100·5	56·3	115·9	60·8	130·9	65·3	145·5	69·8	159·7	74·3	178·4
51·9	100·9	56·4	116·2	60·9	131·2	65·4	145·8	69·9	160·0	74·4	178·7
52·0	101·2	56·5	116·6	61·0	131·5	65·5	146·1	70·0	160·3	74·5	174·0
52·1	101·6	56·6	116·9	61·1	131·9	65·6	146·4	70·1	160·6	74·6	174·3
52·2	101·9	56·7	117·3	61·2	132·2	65·7	146·8	70·2	160·9	74·7	174·6
52·3	102·3	56·8	117·6	61·3	132·5	65·8	147·1	70·3	161·2	74·8	174·9
52·4	102·6	56·9	117·9	61·4	132·9	65·9	147·4	70·4	161·5	74·9	175 2
52·5	102·9	57·0	118·3	61·5	133·2	66·0	147·7	70·5	161·8	75·0	175·5
52·6	103·3	57·1	118·6	61·6	133·5	66·1	148·0	70·6	162·1	75·1	175·8
52·7	103·6	57·2	118·9	61·7	133·8	66 2	148·3	70·7	162·4	75·2	176·1
52·8	104·0	57·3	119·3	61·8	134·2	66·3	148·7	70·8	162·8	75·3	176·4
52·9	104·3	57·4	119·6	61·9	134·5	66·4	149·0	70·9	163·1	75·4	176·7
53·0	104·7	57·5	119·9	62·0	134·8	66·5	149·3	71·0	163·4	75·5	177·0
53·1	105·0	57·6	120·3	62·1	135·2	66·6	149·6	71·1	163·7	75·6	177·3
53·2	105·3	57·7	120·6	62·2	135·5	66·7	149·9	71·2	164·0	75·7	177·6
53·3	105·7	57·8	120·9	62·3	135·8	66·8	150·2	71·3	164·3	75·8	177·9
53·4	106·0	57·9	121·3	62·4	136·1	66·9	150·6	71·4	164·6	75·9	178·2
53·5	106·4	58·0	121·6	62·5	136·5	67·0	150 9	71·5	164 9	76·0	178·5
53·6	106·7	58·1	122·0	62·6	136·8	67·1	151·2	71·6	165·2	76·1	178·8
53·7	107·1	58·2	122·3	62·7	137·1	67·2	151·5	71·7	165·5	76·2	179·1
53·8	107·4	58·3	122·6	62·8	137·4	67·3	151·8	71·8	165·8	76·3	179·4
53·9	107·7	58·4	123·0	62·9	137·8	67·4	152·1	71·9	166·1	76·4	179·7
54·0	108·1	58·5	123·3	63·0	138·1	67·5	152·5	72·0	166·4	76·5	180·0
54·1	108·4	58·6	123·6	63·1	138·4	67·6	152·8	72·1	166·7	76·6	180·3
54·2	108·8	58·7	124·0	63·2	138·7	67·7	153·1	72·2	167·0	76·7	180·6
54·3	109·1	58·8	124·3	63·3	139·0	67·8	153·4	72·3	167·4	76·8	180·9
54·4	109·5	58·9	124·6	63·4	139·4	67·9	158·7	72·4	167·7	76·9	181·2
54·5	109·8	59·0	124·9	63·5	139·7	68·0	154·0	72·5	168·0	77·0	181·5
54·6	110·1	59·1	125·3	63·6	140·0	68·1	154·4	72·6	168·3	77·1	181·8
54·7	110·5	59·2	125·6	63·7	140·3	68·2	154·7	72·7	168·6	77·2	182·1
54·8	110·8	59·3	125·9	63·8	140·7	68·3	155·0	72·8	168·9	77·3	182·4
54·9	111·2	59·4	126·3	63 9	141·0	68·4	155·3	72·9	169·2	77·4	182·6
55·0	111·5	59·5	126·6	64·0	141·3	68·5	155 6	73·0	169 5	77·5	182·9
55·1	111·8	59·6	126·9	64·1	141·6	68·6	155·9	73·1	169·8	77·6	183·2
55·2	112·2	59·7	127·3	64·2	142·0	68·7	156·2	73·2	170·1	77·7	183·5
55·3	112·5	59·8	127·6	64·3	142·3	68·8	156·5	73·3	170·4	77·8	183·8
55·4	112·9	59·9	127·9	64·4	142·6	68·9	156·9	73·4	170·7	77·9	184·1
55·5	113·2	60·0	128·3	64·5	142·9	69·0	157 2	73·5	171·0	78·0	184·4
55·6	113·5	60·1	128·6	64·6	143 2	69·1	157·5	73·6	171·3	78·1	184·7
55·7	113·9	60·2	128·9	64·7	143·6	69·2	157·8	73·7	171·6	78·2	185·0
55·8	114·2	60·3	129·2	64·8	143 9	69·3	158·1	73·8	171·9	78·3	185·3
55·9	114·6	60·4	129·6	64·9	144·2	69·4	158·4	73·9	172·2	78·4	185·6
56·0	114·9	60·5	129 9	65·0	144·5	69·5	158·7	74·0	172·5	78 5	185·9
56·1	115·2	60·6	130·2	65·1	144·8	69·6	159·0	74·1	172·8	78·6	186·2

Tabelle II. (Fortsetzung.)

Verdünnung von höherprozentigem Branntwein auf 24,7 Gewichtsprozent (= 30 Volumprozent) mittels Wassers bei 15° C.

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsprozent	Sind zuzusetzen Wasser ccm
78·7	186·5	82·3	196·8	85·9	206·8	89·5	216·6	93·1	225·9	96·6	234·5
78·8	186·7	82·4	197·1	86·0	207·1	89·6	216·8	93·2	226·1	96·7	234·7
78·9	187·0	82·5	197·4	86·1	207·4	89·7	217·1	93·3	226·4	96·8	235·0
79·0	187·3	82·6	197·7	86·2	207·7	89·8	217·3	93·4	226·6	96·9	235·2
79·1	187·6	82·7	197.9	86·3	207·9	89·9	217·6	93·5	226·9	97·0	235·5
79·2	187·9	82·8	198.2	86·4	208·2	90·0	217·9	93·6	227·1	97·1	235·7
79·3	188·2	82·9	198·5	86·5	208·5	90·1	218·1	93·7	227·4	97·2	235·9
79·4	188·5	83·0	198·8	86·6	208·8	90·2	218·4	93·8	227·6	97·3	236·2
79·5	188·8	83·1	199·1	86·7	209·0	90·3	218·7	93·9	227·9	97·4	236·4
79·6	189·1	83·2	199·4	86·8	209·3	90·4	218·9	94·0	228·1	97·5	236·6
79·7	189·4	83·3	199·6	86·9	209·6	90·5	219·2	94·1	228·4	97·6	236·9
79·8	189·6	83·4	199·9	87·0	209·9	90·6	219·4	94·2	228·6	97·7	237·1
79·9	189·9	83·5	200·2	87·1	210·1	90·7	219·7	94·3	228·9	97·8	237·3
80·0	190·2	83·6	200·5	87·2	210·4	90·8	220·0	94·4	229·1	97·9	237·6
80·1	190·5	83·7	200·8	87·3	210·7	90·9	220·2	94·5	229·4	98·0	237·8
80·2	190·8	83·8	201·0	87·4	210·9	91·0	220·5	94·6	229·6	98·1	238·1
80·3	191·1	83·9	201·3	87·5	211·2	91·1	220·7	94·7	229·9	98·2	238·3
80·4	191·4	84·0	201·6	87·6	211·5	91·2	221·0	94·8	230·1	98·3	238·5
80·5	191·7	84·1	201·9	87·7	211·7	91·3	221·3	94·9	230·4	98·4	238·8
80·6	192·0	84·2	202·1	87·8	212·0	91·4	221·5	95·0	230·6	98·5	239·0
80·7	192·2	84·3	202·4	87·9	212·3	91·5	221·8	95·1	230·9	98·6	239·2
80·8	192·5	84·4	202·7	88·0	212·6	91·6	222·0	95·2	231·1	98·7	239·5
80·9	192·8	84·5	203·0	88·1	212·8	91·7	222·3	95·3	231·3	98·8	239·7
81·0	193·1	84·6	203·3	88·2	213·1	91·8	222·5	95·4	231·6	98·9	239·9
81·1	193·4	84·7	203·5	88·3	213·4	91·9	222·8	95·5	231·9	99·0	240·1
81·2	193·7	84·8	203·8	88·4	213·6	92·0	223·1	95·6	232·1	99·1	240·4
81·3	194·0	84·9	204·1	88·5	213·9	92·1	223·3	95·7	232·3	99·2	240·6
81·4	194·3	85·0	204·4	88·6	214·2	92·2	223·6	95·8	232·6	99·3	240·8
81·5	194·5	85·1	204·6	88·7	214·4	92·3	223·8	95·9	232·8	99·4	241·1
81·6	194·8	85·2	204·9	88·8	214.7	92·4	224·1	96·0	233·1	99·5	241·3
81·7	195·1	85·3	205·2	88·9	215·0	92·5	224·3	96·1	233·3	99·6	241·5
81·8	195·4	85·4	205·5	89·0	215·2	92·6	224·6	96·2	233·5	99·7	241·8
81·9	195·7	85·5	205·7	89·1	215·5	92·7	224·9	96·3	233·8	99·8	242·0
82·0	196·0	85·6	206·0	89·2	215·8	92·8	225·1	96·4	234·0	99·9	242·2
82·1	196·2	85.7	206·3	89·3	216·0	92·9	225·4	96·5	234·3	100·0	242·4
82·2	196·5	85·8	206·6	89·4	216·3	93·0	225·6				

Dieser Versuch mit reinem Branntwein muß für jedes neue Chloroform und jeden neuen Apparat wieder angestellt werden; solange dasselbe Chloroform und dieselben Apparate in Anwendung kommen, ist nur eine Versuchsreihe nötig. Man mache daher den Versuch mit einem Chloroform, von dem eine größere Menge zur Verfügung steht.

Das Chloroform ist vor Licht geschützt, am besten in Flaschen aus braunem Glase aufzubewahren.

Ist das Chloroformvolumen nach dem Ausschütteln des zu untersuchenden Branntweins gleich a ccm, ferner das Chloroformvolumen nach dem Ausschütteln des reinsten Weinsprits gleich b ccm, so ziehe man b von a ab. Je nachdem a—b kleiner oder größer ist als 0,9 ccm, enthält der Branntwein weniger oder mehr als 2 Gewichtsprozent Fuselöl auf 100 Gewichtsteile wasserfreien Alkohol. Die Zahl der Gewichtsprozente an Fuselöl bis zu 5 Proz. erhält man durch Multiplikation der Differenz a—b mit 2,22. Die Untersuchung gewöhnlicher Branntweine auf ihren Fuselgehalt macht nach der im vorstehenden beschriebenen Methode keine Schwierigkeiten, dagegen ist bei der Prüfung sehr fuselarmer Sprite eine besondere Anreicherung des Fuselöls nötig. Diese erreicht man nach A. Stutzer und R. Maul (Zsch. f. anal. Chem. 1896, S. 159), indem man 1000 ccm Sprit und 100 g trockene Pottasche in einen großen Kolben bringt, die Pottasche einige Stunden einwirken läßt und dann im Salzbad $^3/_4$ l abdestilliert. Hierauf wird die Vorlage gewechselt und der Alkohol vollends abdestilliert. Zu der Pottasche gibt man nach dem Erkalten $^1/_4$ l Wasser, destilliert im Paraffinbad 100 ccm ab, vereinigt die beiden letzten Destillate, füllt auf 500 ccm auf und bringt das Gemisch, das alles Fuselöl enthält, auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprozent. Zur Untersuchung dieser, trotz der Anreicherung des Fuselöls immer noch fuselarmen Flüssigkeiten, ist die Anwendung empfindlicherer Schüttelapparate als die beschriebenen zu empfehlen. A. Stutzer gibt zu diesem Zweck dem Schüttelapparat eine Form und Größe, daß derselbe gestattet, anstatt 100 ccm 24,7-proz. Alkohols 250 ccm auf einmal auszuschütteln. Die Menge des Chloroforms bleibt 20 ccm; die der Schwefelsäure erhöht sich dagegen, entsprechend der größeren Menge Branntwein, auf 2,5 ccm. Da eine Anreicherung des Fuselöls im Feinsprit im Verhältnis von 1 : 4 möglich ist und der Stutzersche Apparat bei einer Einteilung in 0,02 ccm noch eine schätzungsweise Ablesung von 0,01 ccm ermöglicht (weil der Zwischenraum zwischen 2 Teilstrichen 1,2 mm beträgt), so kann nach den Angaben von Stutzer mit diesem Apparat eine Genauigkeit des Nachweises von 0,05 Volumprozent Fuselöl im 100-proz. Sprit erzielt werden.

Das Verfahren von E. Beckmann und H. Brüggemann.

(Zsch. f. Untersuchung v. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, Heft 9, S. 709.)

Diese Methode beruht auf der Überführung der Alkohole in die Ester der salpetrigen Säure. Äthylnitrit siedet bei 16° C., Amylnitrit bei 99°; dieses Verhalten ermöglicht eine rasche und sichere Trennung beider Alkohole durch Destillation.

Dieses Verfahren wird von K. Windisch und W. Fresenius wegen seiner Genauigkeit und Einfachheit empfohlen (Ber. d. V. internationalen Kongresses für angew. Chemie, Bd. III, S. 1008).

10. Bestimmung der Gesamtester.

100 ccm Branntwein werden in eine mit verdünntem (etwa 50-proz.), chemisch reinem Alkohol beschickte Vorlage so abdestilliert, daß die zuerst übergehenden Teile (auch die übergehende Luft), um Verluste zu vermeiden, in den verdünnten Alkohol eingeleitet werden; das Destillat wird mit $^1/_{10}$ N.-Alkali genau neutralisiert (Indikator Phenolphtalein), mit einer genau gemessenen, überschüssigen Menge $^1/_{10}$ N.-Alkali 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht und mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure zurücktitriert. Die Anzahl ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali, welche zum Verseifen der in 100 ccm Branntwein enthaltenen Ester erforderlich sind, wird als Esterzahl bezeichnet, oder man berechnet daraus die Menge der Ester als Essigester.

Nach Milan Bajic gibt die kalte Verseifung (24 stündiges Stehenlassen des Branntweins mit dem überschüssigen Alkali) sicherere Resultate (Ber. d. V. internationalen Kongresses, Bd. III, S. 1014).

11. Prüfung auf Aldehyd.

Von einer genügenden Menge Branntwein (400—500 ccm) wird mit den gleichen Vorsichtsmaßregeln wie bei No. 10 $^1/_5$ abdestilliert und die eine Hälfte des Destillats mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt; entsteht ein schwarzer Niederschlag, so läßt dies auf Aldehyd schließen. Zur Sicherheit prüft man die andere Hälfte des Destillats nach Windisch (Zsch. f. Spiritusind. 1896, S. 19), indem man zu demselben in einer weißen Porzellanschale tropfenweise von einer frisch bereiteten, 10-proz. Lösung von reinstem, salzsaurem Metaphenylendiamin gibt. Aldehyd erzeugt in 2—4 Minuten an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine gelbe bis gelbrote Zone, es ist jedoch zu beachten, daß nach länger als 5 Minuten dieselbe Reaktion auch bei reinem Alkohol eintritt. Mit salzsaurem Metaphenylendiamin läßt sich noch die Anwesenheit von 1 Volum Aldehyd in 100000 Volum Branntwein sicher erkennen (Zsch. f. anal. Chem. 1892, S. 98).

Über die quantitative Bestimmung des Aldehyds siehe Zeitschrift f. analyt. Chem. 1892, S. 585 oder Forschungsberichte über Lebensmittel 1895, 2, 299.

12. Nachweis von Furfurol.

Auf 10 ccm des wie bei 10 gewonnenen Destillats gibt man 0,5 ccm farbloses Anilin und 2—3 Tropfen Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 oder konzentrierte Essigsäure, mischt und beobachtet nach 20—30 Minuten.

Ist eine rosarote Färbung eingetreten, so ist Furfurol vorhanden. Diese Reaktion kann auch zur quantitativen Bestimmung des Furfurols auf kolorimetrischem Wege benutzt werden (Zsch. f. anal. Chemie 1892, S. 98 und 585).

Ein einfaches Verfahren zur Prüfung von Sprit auf einen Gehalt an leicht oxydierbaren Körpern wie Aldehyd, Furfurol u. s. w. bildet die Barbetsche Permanganatmethode (Zsch. f. anal. Chemie 1892, S. 99). Diese beruht darauf, daß Äthylalkohol nur sehr langsam auf Permanganat einwirkt, während die Verunreinigungen im Sprit dasselbe rasch reduzieren. Wenn nun allerdings die Entfärbungsdauer für die einzelnen Nebenprodukte der Gärung und Destillation auch eine verschiedene ist, so läßt sie doch Schlüsse zu in Bezug auf die Gesamtheit der auf Permanganat wirkenden Stoffe, so daß sich mit Hilfe derselben die verschiedenen Spritsorten charakterisieren lassen. Voraussetzung ist dabei, daß die Sprite nicht in hölzernen Gebinden gelagert waren und daraus organische Stoffe aufgenommen hatten.

Zur Charakterisierung der einzelnen Spritsorten stellt z. B. die schweizerische Alkoholverwaltung (Zsch. f. anal. Chemie 1892, S. 99) folgende Anforderungen: Wein- und Primasprite sollen bei der Prüfung mit salzsaurem Phenylendiamin keine Reaktion geben. Weinsprite, welche bei der Permanganatreaktion (auf 50 ccm des auf 95 Vol.-Proz. gebrachten Sprits läßt man 1 ccm einer 0,02-proz. Chamäleonlösung einwirken) eine Entfärbungsdauer von weniger als 30 Minuten aufweisen, und Primasprite, die sich in weniger als 15 Minuten entfärben, sind zu beanstanden. Feinsprite, welche die Permanganatlösung in weniger als 1 Minute entfärben, sind als ungenügend zu betrachten. Sämtliche Sprite sollen frei von Furfurol sein.

13. Fremde Farbstoffe und schädliche Bitterstoffe.

Zu den erlaubten Farben gehören:

Für rot: Kochenille, Karmin, Krapprot, (Saft von roten Rüben und Kirschen);
- gelb: Safran, Safflor, Kurkuma (Ringelblumen, Gelbbeeren);
- blau: Indigo, Lackmus, Saftblau;
- grün: Mischungen der gelben und blauen Farben;
- violett: Mischungen der blauen und roten Farben;
- braun: gebrannter Zucker und Lakritzensaft.

Außer diesen Farbstoffen werden zum Färben der Liköre noch die mannigfaltigsten anderen, namentlich auch Anilinfarben verwandt. Zur Prüfung auf diese Farben wird nach denjenigen Methoden verfahren, wie sie für Wein resp. bei der Untersuchung von Konditoreiwaren vorgeschrieben sind.

Was das künstliche Färben bei den eigentlichen Branntweinen betrifft, so hat dasselbe im allgemeinen nur den Zweck, diesen das Aussehen einer alten, abgelagerten Ware zu geben. Die häufigste Verwendung in diesem Sinne findet die Zuckercouleur oder der Karamel. Der Nachweis dieses Färbemittels geschieht nach der Methode von Amthor (Zsch. f. anal. Chemie 1885, **24**, 30 und 1890, **29**, 291). Zu 10 ccm Branntwein werden 30—50 ccm Paraldehyd uud so viel Alkohol gegeben, daß die Flüssigkeiten sich mischen. Nach 24-stündigem Stehen hat sich der Karamel als bräunlichgelbe bis braungelbe, an den Wandungen des Gefäßes fest anhaftende Masse abgesetzt. Man gießt die Flüssigkeit ab, löst den Niederschlag in Wasser, konzentriert auf dem Wasserbad, filtriert ab und prüft das Filtrat auf Zucker, indem man dasselbe mit 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 2 g essigsaurem Natron erwärmt. Ist Zucker vorhanden, so bewirkt dieser eine gelbe bis rötliche Färbung, oder es entsteht ein gelber Niederschlag der sich in Ammoniak löst und durch Salzsäure wieder in Flocken ausgeschieden wird.

Da der Karamel immer etwas unveränderten Rohrzucker enthält, so kann man in zuckerfreien Branntweinen durch den Nachweis des letzteren das Vorhandensein von Karamel konstatieren.

Ist die gelbe oder bräunlichgelbe Färbung eines Branntweins die natürliche, beim längeren Lagern desselben in Holzgebinden durch Extraktion von Holzfarbstoffen entstandene, so gibt sich dies daran zu erkennen, daß bei Zusatz von Eisenchloridlösung zu einem solchen Branntwein eine schwarzgrünliche Färbung erzeugt wird.

14. Nachweis von Bitterstoffen.

Zur Bereitung der bitteren Liköre werden zuweilen gesundheitsschädliche Bitterstoffe wie Lärchenschwamm, Gummigutti, Sennesblätter, Rhabarber und am häufigsten Aloë verwendet. Die Untersuchung auf solche Bitterstoffe und sonstige Pflanzenstoffe ist nach Dragendorff-Kubicki (Zsch. f. anal. Chemie 1874, **13**, 67) auszuführen.

15. Nachweis von Denaturierungsmitteln im Branntwein.

Ein Gehalt an Denaturierungsmitteln im Branntwein kann sowohl durch den Nachweis des Pyridins als auch des Holzgeistes festgestellt werden.

Der Nachweis des Pyridins geschieht mittels Chlorkadmium. Dieses erzeugt bei einem erheblichen Gehalt an Pyridin einen weißen, krystallinischen Niederschlag, der die Flüssigkeit vollständig durchsetzt; bei starker Verdünnung des Pyridins tritt der Niederschlag erst nach einiger Zeit und entsprechend schwächer ein.

Wurde dem Branntwein zur Entfernung des Pyridingeruches eine Säure zugesetzt, so bleibt der Niederschlag auf Zusatz von Chlorkadmium ganz aus, durch Schütteln des Branntweins mit Magnesia gelingt es jedoch leicht, das gebundene Pyridin wieder abzuscheiden und im Filtrat mit Chlorkadmium nachzuweisen. Diesen Verhältnissen ist auch in den amtlichen Vorschriften zur Prüfung von Branntwein auf Pyridin Rechnung getragen. Nach diesen Vorschriften prüft man den Branntwein mit blauem Lackmuspapier.

a) Dieses bleibt blau. Dann werden 10 ccm des Branntweins mit 5 ccm einer alkoholischen 5-proz. Lösung von wasserfreiem Kadmiumchlorid versetzt und gut durchgeschüttelt. Entsteht sofort eine Ausscheidung, so liegt denaturierter Branntwein vor; entsteht die Ausscheidung erst nach einiger Zeit, so liegt ein Gemisch von denaturiertem und nichtdenaturiertem Branntwein vor.

b) Der Streifen Lackmus wird gerötet. Dann werden 10 ccm des Branntweins mit 1 g gebrannter Magnesia gut durchgeschüttelt und filtriert. Das Filtrat, welches blaues Lackmuspapier nicht mehr röten darf, wird nach der Anleitung a) untersucht.

Auch die Methode von Schweissinger gründet sich darauf, die Gegenwart von Denaturierungsmitteln im Branntwein durch den Nachweis des Pyridins festzustellen. 10 ccm des zu untersuchenden Branntweins werden mit 10 Tropfen einer konzentrierten alkoholischen Quecksilberchloridlösung versetzt, umgeschüttelt und der Ruhe überlassen. Bei Anwesenheit von Pyridin entsteht ein dicker, weißer, krystallinischer Niederschlag. Durch diese Reaktion läßt sich noch ein Zusatz von 5 Proz. denaturiertem Spiritus = 0,025 Proz. Pyridin im Branntwein nachweisen.

Es ist angezeigt, zur Kontrolle einen Parallelversuch mit 10 ccm reinem Alkohol auszuführen.

Ist der Branntwein zuckerhaltig, so muß die Prüfung im Destillat vorgenommen werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Pyridins kann dasselbe, vermöge seiner basischen Natur, direkt mit $^1/_{10}$ N.-Säure titriert werden. Als Indikator dient Methylorange. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure entspricht 0,0079 g Pyridin. Dieses Verfahren ist auch bei Gegenwart von Zucker und ätherischen Ölen anwendbar. Da Phenolphtalein gegen Pyridin indifferent ist, so kann man sich durch gleichzeitige Anwendung dieses Indikators von der Abwesenheit der Alkalien überzeugen, indem man mit $^1/_{10}$ N.-Säure titriert, bis die anfangs goldgelbe Farbe in weinrot übergeht.

Der Nachweis des Methylalkohols geschieht nach dem Verfahren von A. Riche und Ch. Bardy (Compt. rend. 1875, **80**, 1076; Monit. scientif. (3) 1875, **5**, 627) sowie von K. Windisch (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1893, **8**, 286), welches darauf beruht, daß Dimethylanilin

bei der Oxydation einen violetten Farbstoff, Methylviolett, liefert, während bei der Oxydation des Diäthylanilins kein ähnlicher Farbstoff entsteht. Was die Ausführung dieser Methode anbetrifft, so sei hier auf die oben angegebenen Originalarbeiten verwiesen.

16. Nachweis von renaturiertem Spiritus in Spirituosen.

Nach H. Herzfeld gelingt es leicht, das Pyridin durch Zusatz von ca. 10 mal so viel Schwefelsäure, als zu seiner Neutralisation erforderlich ist, und nachfolgende Destillation vollkommen aus dem denaturierten Spiritus abzuscheiden, während das im Denaturierungsholzgeist zu ca. 30 Proz. vorhandene Aceton selbst auf guten Rektifizierapparaten nicht durch Destillation abgeschieden werden kann. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, einen Gehalt an renaturiertem Spiritus durch das Vorhandensein von Aceton nachzuweisen. Die qualitative Prüfung auf Aceton geschieht in ammoniakalischer Lösung, der man eine Auflösung von Jod in Jodammonium zusetzt. Bei Gegenwart von Aceton entsteht ein Niederschlag von Jodoform.

Die quantitative Bestimmung kann nach der Methode von Messinger erfolgen (Zsch. f. anal. Chemie 1890, S. 564). Vgl. auch Bd. II, S. 482 u. III, 552.

17. Branntweinschärfen und Essenzen.

(Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt Bd. 14, S. 684.)

Die Herstellung von Branntweinessenzen, deren Zusatz zu Branntwein entweder den Zweck hat, das konsumierende Publikum über einen mangelhaft niedrigen Alkoholgehalt hinwegzutäuschen, oder aber minderwertigen Branntweinen den Anschein von Qualitätsbranntweinen zu geben, hat sich in neuerer Zeit zu einem verhältnismäßig lebhaften Industriezweige entwickelt. Diese Essenzen kommen unter verschiedenen Bezeichnungen in den Handel und diese lassen schon einigermaßen schließen, in welcher Hinsicht die chemische Untersuchung hauptsächlich auszuführen ist. Die als Branntweinschärfen, Verstärkungsessenzen und ähnlich bezeichneten Produkte enthalten meistens Paprika-, Pfeffer-, Paradieskörner- etc. Extrakt, während die als Kornessenz, Nordhäuser Kornbasis und ähnlich bezeichneten in der Hauptsache Fuselöl und Ester, event. auch ätherische Öle enthalten. In den Schärfen, welche leicht an ihrem brennenden Geschmack zu erkennen sind, lassen sich die spezifischen Extrakte durch die charakteristischen Farbenreaktionen, welche ihre Harze mit konzentrierter Schwefelsäure, bezw. mit konzentrierter Schwefelsäure, Zucker und Eisenchlorid geben, nachweisen. Zur Gewinnung dieser Harze werden 25—50 ccm Essenz auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und dem erkalteten Rückstand die Harze

durch Behandeln mit etwa 20 ccm ätznatronhaltigem Wasser entzogen; wobei von etwa vorhandenem Piperin nur Spuren gelöst werden. Das alkalische Filtrat wird durch Ausschütteln mit Petroläther gereinigt, hierauf mit Schwefelsäure angesäuert und mit Petroläther einmal ausgeschüttelt. Der Rückstand des filtrierten Petrolätherauszugs aus der sauren Lösung stellt das Material für die Reaktionen dar.

Ist der Rückstand ein hellgelbes oder rötlichgelbes Weichharz von brennend scharfem Geschmack, so wird dieses folgendermaßen weiter geprüft:

1. Das rötlich gelbe Harz färbt sich bei der Berührung mit Schwefelsäure vorübergehend schmutzig blau. Die anfangs bräunlichgelbe Lösung in Schwefelsäure färbt sich, am Rande beginnend, hellrosa, unter Abscheidung eines violetten Belags.

Schwefelsäure und ein Körnchen Zucker lösen mit denselben Farben. Die Lösung färbt sich bald vom Rande aus kirschrot: Harz des spanischen Pfeffers.

2. Das hellgelbe Weichharz löst sich in Schwefelsäure zitronengelb. Nach längerer Zeit, oft erst nach einer Stunde, entsteht ein grüner Rand, der allmählich blau wird. Schwefelsäure und Zucker lösen gelb. Innerhalb einer Minute färbt sich der Rand der Lösung schön grün, bald darauf blau.

Nach Verlauf mehrerer Stunden hat sich ein blauer Belag abgeschieden: Die Harze von Paradieskörnern und Ingwerwurzel.

a) Wird das Harz beim Betupfen mit gelber Eisenchloridlösung und einigen Tropfen Alkohol vorübergehend rötlichviolett, so liegt ein Auszug von Paradieskörnern vor.

b) Die Essenz riecht und schmeckt nach Ingwer und das hellgelbe Harz derselben färbt sich in Berührung mit Eisenchlorid und Alkohol hellgrünlichgelb: Ingwerwurzel.

Auf Piperin ist jede scharf schmeckende Essenz zu prüfen. Zur Gewinnung desselben wird der Abdampfrückstand der Essenz mit schwefelsäurehaltigem Wasser zerrieben und mit Chloroform bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Das Chloroform wird mit Kalkhydrat eingedampft und durch Ausziehen des Rückstandes mit Benzin das Piperin genügend rein erhalten.

18. Ätherische Öle.

Der Nachweis ätherischer Öle kann nach Klimrot (Chemiker-Zeitung 1894, S. 641 u. 672) erfolgen.

19. Unterscheidung der einzelnen Branntweinsorten.

Eine sichere Entscheidung der häufig wiederkehrenden Frage, ob ein Branntwein echt, z. B. echter Kornbranntwein, Kirschwasser, Kognak,

Rum oder Arrak sei, ist auf Grund der chemischen Analyse nur in beschränktem Maße möglich. Wenn man früher glaubte, der Gehalt an Fuselöl gebe einen Maßstab ab für die Beurteilung der Güte oder Reinheit eines Branntweins, so ist durch die neueren Arbeiten auf diesem Gebiet, namentlich durch die zahlreichen Untersuchungen im Kaiserl. Gesundheitsamt, nachgewiesen worden, daß der Fuselgehalt der Branntweine in verhältnismäßig weiten Grenzen schwankt und daß häufig gerade die edleren Branntweinsorten einen höheren Fuselgehalt aufweisen als die gewöhnlichen Branntweine, hauptsächlich wenn die letzteren durch Verdünnen von Sprit mit Wasser hergestellt sind. Es ist dieser hohe Fuselölgehalt der Edelbranntweine um so erklärlicher, wenn man bedenkt, daß das feine Aroma derselben häufig durch höhere Alkohole, bezw. deren Ester mitbedingt ist. In Betreff des Fuselölgehaltes im Branntwein läßt sich somit nur für die gewöhnlicheren Sorten eine Vorschrift über den Maximalgehalt an solchem aufstellen; danach sind gewöhnliche Branntweine mit mehr als 0,3 Vol.-Proz. Fuselöl zu beanstanden. Diese Grenze ist jedoch ziemlich hoch und es würde, namentlich in Anbetracht der stetigen Verbesserung der Destillierapparate, eine obere Grenze von 0,2 Vol.-Proz. Fuselölgehalt mit Recht anzustreben sein.

Die ***gewöhnlichen Trinkbranntweine*** (Kartoffel-, Maisbranntwein) enthalten 25—45 Volumprozent Alkohol und keinen oder nur ganz wenig Abdampfrückstand. Der größte Teil derselben ist mit Wasser verdünnter Sprit. Um festzustellen, ob zum Verdünnen des Sprits reines Wasser verwendet wurde, ist auf Ammoniak, salpetrige Säure. Salpetersäure, Chlor etc. wie bei Wasser zu prüfen.

Der ***Kornbranntwein*** wird aus Roggen (Korn) gewonnen und häufig noch besonders über Wachholder-, Kümmel-, Anis- oder Fenchelfrüchte rektifiziert; er ist charakterisiert durch das Kornfuselöl, welches aus Önanthäther, freier Önanthylsäure, Capryl-, Caprinsäure etc. bestehen soll.

Die sogen. ***Doppelbranntweine*** sind sorgfältiger gereinigt als die gewöhnlichen Branntweine und besitzen einen etwas höheren Alkoholgehalt wie diese.

Kirschwasser und ***Zwetschgenbranntwein*** enthalten im frischen Zustande fast stets Blausäure, welche jedoch allmählich abnimmt und die im Laufe der Zeit, besonders beim Lagern in hölzernen Gebinden, mitunter ganz verschwinden kann. Am leichtesten zersetzbar ist die freie Blausäure, während die gebundene widerstandsfähiger ist. Durch seinen Gehalt an freier Blausäure ist das Kirschwasser gekennzeichnet; die im Zwetschgenbranntwein enthaltene Blausäure findet sich meist nur in gebundenem Zustande. Kirschwasser soll pro Liter nicht über 0,05 g und nicht unter 0,008 g Gesamtblausäure enthalten.

Obstbranntwein wird aus Äpfeln, Birnen oder deren Abfällen, gelegentlich auch aus Obstwein gewonnen.

Tresterbranntwein. Der durch Destillation von vergorenen Weintrestern oder von Weinhefe gewonnene, sogenannte Tresterbranntwein ist gegenüber dem Kognak geringwertig und kann diesen in keiner Beziehung ersetzen; trotzdem wird er demselben häufig beigemengt.

Kognak wird durch Destillation des Weins gewonnen. Er zeichnet sich durch seinen Gehalt an höheren Alkoholen sowie an Estern der Propion-Butter-Caprylsäure etc. aus. Sein eigentümliches Aroma verdankt er hauptsächlich dem sogen. wohlriechenden Weinöl. Wirklich echter Kognak enthält keine künstlichen Farbstoffe, seine gelbe Farbe rührt vom Lagern in hölzernen (eichenen) Fässern her. Als eigentliches Destillationsprodukt kann er nur wenig Abdampfrückstand (Holzextrakt) und noch weniger einen erheblichen Gehalt an Mineralbestandteilen besitzen.

Der im Handel befindliche Kognak ist meistens mit Karamel gelb gefärbt und zur Milderung des Geschmacks mit etwas Zucker versetzt.

Rum, in England und Frankreich auch Taffia genannt, wird durch Destillation von vergorener Zuckerrohrmelasse und vergorenen Rückständen der Rohrzuckerfabrikation gewonnen. Der Originalrum enthält von 60—90 Volumprozent Alkohol, gelangt jedoch meist mit Wasser verdünnt oder mit verdünntem Feinsprit gestreckt in den Handel.

Die Gelbfärbung soll, wie bei Kognak, von den Holzextraktstoffen der Lagerfässer herrühren. Bei Rum ist die Manie des künstlichen Färbens jedoch eher noch größer als bei Kognak.

Arrak ist ein farbloser, entweder aus Reis allein (Java) oder aus den Blütenkolben der Kokospalme (Ceylon) oder aus Reis mit Zusatz verschiedener zuckerhaltiger Pflanzensäfte hergestellter Branntwein.

20. Beurteilung.

Für die Beurteilung von Branntwein und Likören bezüglich künstlicher Färbung, sowie Zuckerzusatz zum Kognak finden sich Anhaltspunkte in dem Bericht über die 12. Versammlung der freien Vereinigung bayr. Vertreter der angewandten Chemie; betreffend Zusammensetzung und Beurteilung der Edelbranntweine vergleiche man die Arbeiten von K. Windisch (Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1893, **8**, 257; 1895, **11**, 285; 1898, **14**, 309), sowie von C. Amthor und J. Zink (Forschungsber. über Lebensmittel 1897, **4**, 362).

Allgemein dürfen Branntweine und Liköre weder gesundheitsschädliche Metallsalze (Cu, Pb) noch giftige Bitterstoffe (Aloe, Lärchen-

schwamm, Sennesblätter etc.), und weder giftige Bukett- noch Farbstoffe (Nitrobenzol, Pikrinsäure u. s. w.) enthalten.

Ein Kupfergehalt bis zu 0,04 g pro Liter kann in Trinkbranntweinen jedoch gestattet werden in Hinsicht auf die recht primitiven Destillierapparate der Kleinbrenner einerseits und die Unschädlichkeit solch kleiner Mengen von Kupfer anderseits. Spuren von Zink sind unbedenklich. Bei den gewöhnlichen Trinkbranntweinen ist ein hoher Gehalt an Aldehyd oder Fuselöl zu beanstanden; ebenso ein Gehalt an Mineralsäuren oder scharf schmeckenden Pflanzenstoffen.

Echte Steinobstbranntweine sollen im allgemeinen Blausäure enthalten und zwar Kirschwasser sowohl freie als gebundene Blausäure (Benzaldehydcyanhydrin). Vergl. S. 586 unten.

Zwetschgenbranntwein und die übrigen Steinobstbranntweine enthalten in der Regel nur gebundene Blausäure.

Das gänzliche Fehlen der Blausäure in für echt erklärtem Steinobstbranntwein kann nur als verdächtig bezeichnet werden, weil bei alten Branntweinen dieser Art die Blausäure durch das lange Lagern, besonders wenn dies in Holzgefäßen erfolgt war, auch auf natürliche Weise verschwinden kann.

Im allgemeinen gilt hinsichtlich der Unterscheidung und Beurteilung von Branntweinen der von Neßler und Barth[1]) aufgestellte und von allen nachfolgenden Forschern bis jetzt immer wieder bestätigte Satz: „Daß durch die Prüfung des Geruchs und Geschmacks von seiten wirklich sachverständiger Fachleute in weitaus den meisten Fällen eine sicherere Beurteilung möglich ist, als sie mit Hilfe der chemischen Analyse gewonnen werden kann“. Es darf jedoch nicht verkannt werden, daß die chemische Untersuchung für eine derartige Begutachtung von Branntweinen durch Fachleute in vielen Fällen eine wertvolle Unterlage bilden kann.

---

[1]) J. Neßler und M. Barth, Zsch. f. analyt. Chemie 1885, **24**, 3. — W. Fresenius, ebendaselbst 1890, **29**, 305. — E. Sell, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1890, **6**, 373; 1891, **7**, 240 und 252. — K. Windisch, ebendaselbst 1895, **11**, 285; 1898, **14**, 309.

Essig.

Von

Dr. G. Schüle, Straßburg i. E.

Unter Essig versteht man ein durch Gärung aus alkoholischen Flüssigkeiten oder durch Verdünnen von Essigsprit mit Wasser gewonnenes Genuß- und Konservierungsmittel.

Je nach dem verwendeten Rohmaterial unterscheidet man folgende Essigsorten: Spritessig (Branntweinessig), Wein-, Bier-, Obst- oder Obstwein-, Honig-, Stärkezucker- und Malz-Essig.

Der sogenannte Kräuteressig wird durch Extrahieren von geeigneten Kräutern mit den gewöhnlichen Essigsorten gewonnen.

Essigsprit ist stärkerer, aus Spiritus hergestellter Gärungsessig und Essigessenz eine ca. 80-proz., aus den Produkten der trockenen Destillation des Holzes stammende Essigsäure.

Als Verfälschungen des Essigs kommen vor: Zusatz von Wasser oder von minderwertigen Sorten zu teureren, ferner Zusatz von Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure), oder von organischen Säuren (Weinsäure, Oxalsäure), sowie von scharf schmeckenden Pflanzenstoffen und schädlichen Farbstoffen.

Zufällige Beimengungen: giftige Metalle, wie Kupfer, Blei oder Zink.

Krankhafte Veränderungen werden durch Pilzbildungen, durch Kahmhefen und andere, die Essigsäure oxydierende Mikroorganismen hervorgerufen. In den durch Gärung gewonnenen Essigsorten treten häufig die sogenannten Essigälchen (Anguillula oxoophila) auf, welche den Essig, wenn auch nicht unmittelbar schädlich, so doch höchst unappetitlich machen.

Probenahme.

Die zur Untersuchung des Essigs bestimmte Probe soll womöglich in sterilisierten, mit (sterilisiertem) Korkstopfen verschlossenen Flaschen versandt werden und im allgemeinen nicht unter $^1/_2$ l, bei Essigessenz nicht unter 100 ccm betragen. Die Flaschen sind ganz aufzufüllen.

Untersuchungsmethoden.

Als stets auszuführende Prüfungen und Bestimmungen sind zu bezeichnen:

1. Die Sinnenprüfung,
2. Die Bestimmung der Essigsäure und
3. Die Prüfung auf freie Mineralsäuren.

Erforderlichenfalles ist noch auszuführen:

die Bestimmung des spezifischen Gewichts,
- - - Alkohols,
- - - Extraktes,
- - der Mineralstoffe,
- - - freien Mineralsäuren,
die Prüfung auf Schwermetalle,
- - - Oxalsäure,
- - - Aldehyd,
- - - scharfe Pflanzenstoffe,
- - - Konservierungsmittel,
- - - Farbstoffe,
- - - Weinstein,
- - - Kali- und Phosphorsäure,
- - - Empyreuma.

Die Menge der bei der quantitativen Untersuchung ermittelten Bestandteile ist in Gewichtsprozenten, d. h Gramme in 100 g Essig, anzugeben.

1. Sinnenprüfung.

Die Kostprobe wird sowohl in den verdünnten Proben als auch in den neutralisierten vorgenommen. Trübe Essigproben sind mikroskopisch zu untersuchen.

2. Bestimmung der Gesamtsäure.

20 ccm Essig werden mit 20 ccm Wasser verdünnt und mit Normalalkali unter Verwendung von Phenolphtalein (vergl. S. 566) oder Lackmus als Indikator titriert und aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Normallauge die Gesamtsäure als Essigsäure berechnet (1 ccm Normallauge = 0,060 g $C_2H_4O_2$). Zur Umrechnung der Maßprozente in Gewichtsprozente wird die auf 100 ccm Essig bezogene Menge Essigsäure durch das spezifische Gewicht des Essigs dividiert.

Stark gefärbte Essigsorten sind nach der Tüpfelmethode mit empfindlichem, violettem Lackmus- (Azolitmin-) Papier zu titrieren.

Um zu ermitteln, inwieweit die Gesamtsäure aus Essigsäure besteht, wird auf freie, fremde Säuren folgendermaßen geprüft.

3. Prüfung auf fremde Säuren.

Qualitative Prüfung a) auf freie Mineralsäuren. Nachdem wie oben die Gesamtsäure festgestellt ist, wird der zu untersuchende Essig bis auf annähernd 2 Proz. Essigsäuregehalt verdünnt und zu 20 bis 25 ccm dieses Essigs 4—5 Tropfen einer 0,01-proz. Methylviolettlösung (0,1 g Methylviolett 2 B No. 56 der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. Elberfeld, in 1 l Wasser gelöst) gegeben. Tritt Grünfärbung ein, so deutet dies auf viel, Blaufärbung auf wenig freie Mineralsäure. Es ist empfehlenswert, zum Vergleich einen Parallelversuch mit reinem Essig, dem etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt ist, auszuführen.

Ist durch eine der obigen Reaktionen überhaupt die Gegenwart freier Mineralsäuren festgestellt, so handelt es sich darum, dieselben qualitativ und quantitativ zu bestimmen.

Zum Nachweis von Schwefelsäure werden 50—100 ccm Essig mit 0,01 g Stärke versetzt und auf $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens eingedampft; hierbei wird durch etwa anwesende freie Schwefelsäure die Stärke invertiert, und Jodlösung bewirkt alsdann keine Blaufärbung mehr. Tritt dagegen auf Zusatz von Jodlösung zu dem erkalteten Rückstand die charakteristische Blaufärbung ein, so ist die Abwesenheit von freier Schwefelsäure nachgewiesen. Oder man verdampft einige Kubikzentimeter Essig in einem Porzellanschälchen mit etwas Zucker auf dem Wasserbad zur Trockne; bei Gegenwart von freier Schwefelsäure hinterläßt der Essig infolge der Verkohlung des Zuckers einen schwarzen, im andern Fall einen gelblichen bis hellbraunen Ring.

Zum Nachweis von freier Salzsäure oder Salpetersäure destilliert man 200 ccm Essig möglichst vollständig ab und prüft die eine Hälfte des Destillats mit salpetersaurer Silberlösung auf Salzsäure; die andere Hälfte wird mit Schwefelsäure und Brucinlösung oder mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenvitriol versetzt. Im ersten Fall erzeugt freie Salpetersäure eine Rosafärbung, im letzteren den bekannten braunen Ring.

b) Auf fremde, freie organische Säuren. Freie Weinsäure weist man nach durch Verdampfen von 300 ccm Essig, Aufnehmen des Rückstands mit Alkohol und Versetzen der Lösung mit Chlorkalium, wobei sich Weinstein abscheidet.

Freie Oxalsäure gibt mit Gipslösung einen weißen Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

Hat die vorerwähnte qualitative Untersuchung die Abwesenheit freier fremder Säuren ergeben, so ist die Gesamtsäure als reine Essigsäure zu betrachten; andernfalls jedoch muß die Essigsäure für sich bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird eine bestimmte Menge Essig mit Natrium- oder Kaliumkarbonat oder mit Barytwasser neutralisiert, die

Essigsäure mit Phosphorsäure wieder in Freiheit gesetzt und auf dem Wasserbad im Dampfstrom destilliert, das Destillat in überschüssigem Normalalkali aufgefangen und mit Normalsäure zurücktitriert.

Dieses Verfahren ist auch bei allen stark gefärbten Essigen, bei welchen die Tüpfelmethode keine ganz scharfe Endreaktion erkennen läßt, anzuwenden, ebenso bei Vorhandensein von brenzlichen Produkten.

Quantitative Bestimmungen. a) Die Gesamtmenge der freien Mineralsäuren wird nach A. Hilger (Arch. f. Hygiene 1888, 8, 448) in folgender Weise bestimmt. 20 ccm Essig werden mit Normalnatronlauge nach der Tüpfelmethode unter Anwendung von empfindlichem, violettem Lackmuspapier genau neutralisiert, sodann wird die neutrale Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf etwa $^1/_{10}$ ihres ursprünglichen Volumens eingedampft und nach Zusatz einiger Tropfen Methylviolettlösung in der Siedehitze Normalschwefelsäure bis zum Farbenübergang zugesetzt. Was an Normallauge mehr verbraucht wurde wie an Normalsäure, entspricht der freien Mineralsäure des Essigs. Diese Methode gründet sich darauf, daß essigsaures Natron von verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze vollständig und glatt zersetzt wird und ein Überschuß an Schwefelsäure sich mit Methylviolett sehr scharf erkennen läßt.

b) Bestimmung der einzelnen freien Mineralsäuren. Salzsäure — und Salpetersäure — werden im Destillat in der üblichen Weise bestimmt und im übrigen wie bei Wein verfahren.

c) Bestimmung der fremden, freien organischen Säuren. Weinsäure wird wie bei Wein bestimmt. Oxalsäure wird mit Gipslösung gefällt, der Niederschlag filtriert, stark geglüht und gewogen. 1 g CaO = 1,286 g Oxalsäure.

4. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Diese wird mittels des Pyknometers oder der Westphalschen Wage bei 15° C. ausgeführt.

5. Bestimmung des Alkohols.

a) Qualitativ. 200—400 ccm Essig werden neutralisiert und destilliert, das Destillat erwärmt, einige Tropfen einer gesättigten Lösung von Jod in Jodkalium (1 Teil Jodkalium in 5—6 Teilen Wasser) zugesetzt und verdünnte Kalilauge zugegeben, bis die braune Jodfarbe verschwunden ist. Hierauf stellt man die Probe in heißes Wasser und läßt darin erkalten: bei Gegenwart erheblicher Mengen von Alkohol entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag von Jodoform. Spuren von Alkohol geben sich durch den Jodoformgeruch zu erkennen.

b) Quantitativ. 400 ccm Essig werden genau neutralisiert und davon 200 ccm abdestilliert. Diese 200 ccm enthalten zwar allen Alkohol des Essigs; da aber der Alkoholgehalt des Essigs meist nur ein geringer ist, so wird das erste Destillat zum Zweck der Konzentration des Alkohols einer zweiten Destillation unterworfen, die zuerst übergehenden 100 ccm gesammelt und aus deren spez. Gew. der Alkohol ermittelt. Der vierte Teil desselben entspricht sodann 100 ccm Essig.

6. Bestimmung des Extraktes.

Das Extrakt wird wie bei Wein nach der direkten Methode bestimmt.

7. Bestimmung der Mineralstoffe.

Diese wird wie bei Wein ausgeführt (S. 602 ff.).

8. Prüfung auf Schwermetalle.

Bewirkt Schwefelwasserstoff in dem verdünnten Essig eine Farbenveränderung, so werden 200—500 ccm desselben unter Zusatz von Soda und Salpeter verascht, die Asche vorsichtig in Salzsäure gelöst und nach den Regeln der Mineralanalyse die Schwermetalle nachgewiesen.

9. Prüfung auf Aldehyd.

100 ccm Essig werden neutralisiert, davon ca. 10 ccm abdestilliert und hierin wie bei Branntwein auf Aldehyd geprüft.

10. Prüfung auf scharfschmeckende Pflanzenstoffe.

Zum Nachweis derselben werden 50—100 ccm Essig mit Alkali oder kohlensaurem Alkali genau neutralisiert und eingedampft, der Abdampfrückstand wird in wenig Wasser gelöst und auf seinen Geschmack geprüft. Bei reinem Essig ist der Geschmack des Rückstandes schwach salzig, bei mit obigen Stoffen verfälschtem brennend scharf. Wird der neutrale Abdampfrückstand mit Äther extrahiert und der Äther verdunstet, so gibt sich ein Gehalt an scharfen Pflanzenstoffen durch den Geschmack dieses Auszugs zu erkennen.

11. Nachweis von Konservierungsmitteln.

Von Konservierungsmitteln findet die Salizylsäure und die Benzoësäure die häufigste Verwendung, hauptsächlich für Einmachessig. Man entzieht sie dem Essig durch Ausschütteln mit Äther und weist sie in bekannter Weise nach. Zur Ermittelung der Borsäure wird der Essig

alkalisch gemacht, verascht und die Asche mit Kurkumapapier oder Methylalkohol auf Borsäure geprüft. Formaldehyd wird entweder im Essig selbst, besser aber im Destillat nachgewiesen, wobei schwache Reaktionen auf Formaldehyd unberücksichtigt bleiben, weil auch Essig, der frei von Formaldehyd ist, eine schwache, scheinbare Formaldehydreaktion geben kann.

Da bei Formaldehyd die Möglichkeit vorhanden ist, daß sich derselbe als unlösliches Trioxymethylen abscheidet (oder auch in dieser Modifikation zugesetzt wurde), so ist bei der Prüfung von Nahrungs- und Genußmitteln auf Formaldehyd der Destillationsmethode stets der Vorzug zu geben. Zum mindesten ist ein Erwärmen der auf Formaldehyd zu prüfenden Gegenstände in Gegenwart von Wasser auf die Zersetzungstemperatur des Trioxymethylens vor der eigentlichen Prüfung auf Formaldehyd vorzunehmen.

12. Prüfung auf Farbstoffe.

Diese wird wie bei Wein ausgeführt.

13. Prüfung auf Weinstein.

100 ccm Essig werden auf Sirupdicke eingedampft, der Rückstand heiß in ein Reagensglas gebracht und in diesem umgeschwenkt. Vorhandener Weinstein scheidet sich in Krystallen an den Glaswandungen ab. Diese Abscheidung wird durch Äther-Alkohol befördert.

14. Nachweis und Bestimmung von Kali und Phosphorsäure.

Diese wird in der Essig-Asche in bekannter Weise ausgeführt.

15. Bestimmung von Glyzerin, Dextrin, Proteinstoffen, Amiden, Apfelsäure.

Betreffs dieser Bestimmungen wird auf das Kapitel Wein, bezw. Bier verwiesen.

16. Ermittelung der Abstammung des Essigs.

Zur Ermittelung der Abstammung des Essigs, insoweit eine solche überhaupt möglich ist, können folgende Angaben als Anhaltspunkte dienen.

Weinessig enthält gewöhnlich Weinstein, mitunter freie Weinsäure und kleine Mengen Glyzerin. Er soll nicht unter 1,0 g Extrakt und 0,10 g Mineralstoffe in 100 ccm enthalten. Von anderen Essigsorten unterscheidet er sich besonders durch seinen, dem Weinbukett ähnlichen Geruch und angenehmen Geschmack.

Obstessig enthält erhebliche Mengen Äpfelsäure bezw. äpfelsaure Salze.

Bier-, Malz- und Stärkezuckeressig können an ihrem Gehalt an Dextrin erkannt werden. Bier- und Malzessige sind weiterhin an ihrem hohen Gehalt an Phosphorsäure zu erkennen. Nimmt man an, daß der Malzextrakt, d. h. die Trockensubstanz der ursprünglichen (unvergorenen) Bierwürze, die sogenannte Stammwürze, nicht unter 0,7 Proz. Phosphorsäure enthält, und berechnet man aus Essigsäuregehalt und Extrakt die Trockensubstanz der Stammwürze des Bieres, aus dem der Essig hervorgegangen sein soll, so muß der gefundene Phosphorsäuregehalt mindestens 0,7 Proz. dieser Trockensubstanz betragen. Die Trockensubstanz der Stammwürze eines Bieressigs wird wenigstens annähernd gefunden, wenn man den Essigsäuregehalt mit 1,5 multipliziert und zum Essigextrakt addiert.

Bier- und Malzessige enthalten außerdem Proteinstoffe bezw. Amide.

Spritessig unterscheidet sich von den vorgenannten Essigsorten durch seinen geringen Gehalt an Extrakt und Asche; letztere reagiert entweder neutral oder schwach alkalisch.

Holzessig, sowie der aus Essigsäure oder Essigessenz durch Verdünnen mit Wasser hergestellte Essig hinterläßt nur wenig Abdampf- und Glührückstand. Mitunter enthält solcher Essig empyreumatische Stoffe (Holzteerbestandteile); die Gegenwart derselben wird nach der Methode von Cazeneuve und Cotton nachgewiesen, siehe Essigessenz S. 596.

Bezüglich der vorgenannten Merkmale muß ausdrücklich betont werden, daß deren Vorhandensein noch kein untrügliches Zeichen für die Echtheit einer Essigsorte ist, weil auch in reinen Naturprodukten die als eigenartig bezeichneten Bestandteile event. fehlen können und weil andererseits ein künstlicher Zusatz derselben zu minderwertigen Produkten nur zu leicht möglich ist.

Beurteilung.

1. Speiseessig soll nicht unter 3 Proz. Essigsäure ($C_2H_4O_2$) enthalten.

2. Derselbe soll klar und durchsichtig sein; er darf weder Essigälchen enthalten noch Pilzwucherungen aufweisen.

3. Der Geschmack und Geruch soll rein sein und der Bezeichnung des Essigs entsprechen.

4. Speiseessig darf keine freien Mineralsäuren oder Oxalsäure, keine giftigen Metallverbindungen, keine Holzteerbestandteile (Empyreuma) und weder scharf schmeckende Stoffe noch Konservierungsmittel enthalten, die nicht klar und unzweideutig in der Bezeichnung aufgeführt sind.

Anmerkung. Essigproben, welche einen zu niedrigen Gehalt an Essigsäure aufweisen, sind auf Alkoholgehalt und Zuckergehalt zu untersuchen. Enthält ein Essig noch so viel Alkohol oder Zucker, daß er bei vollständiger Vergärung über die unterste Grenze des Essigsäuregehaltes kommen müßte, so ist derselbe nicht als gefälscht, sondern als unfertiges Produkt zu beanstanden.

Verdünnte Essigsäure oder Essigessenz darf nicht als Gärungsessig deklariert werden.

-- --- --

Essigessenz.

Untersuchungsmethoden.

Die Untersuchung der Essigessenz hat sich zu erstrecken auf die Bestimmung der Essigsäure, die Prüfung auf freie Mineralsäuren, die Prüfung auf Metalle, die Prüfung auf Empyreuma.

1. Bestimmung der Essigsäure.

Diese erfolgt durch Titration mit Normallauge und Phenolphtalein. Die hierzu erforderliche Menge der Essigessenz darf nicht abgemessen werden, sondern ist durch vorsichtiges Abwägen festzustellen. Zu diesem Zwecke wird in ein Wägeglas von ca. 100 ccm Inhalt 10 ccm destilliertes Wasser gebracht und Glas samt Inhalt gewogen. Hierauf gibt man rasch ca. 2 ccm Essigessenz zu dem destillierten Wasser im Wägeglas und wägt wieder. Hierauf erfolgt die Titration der Essigsäure in dem Wägeglas selbst.

2. Prüfung auf freie Mineralsäuren.

Die zu prüfende Essigessenz wird auf das Zwanzigfache verdünnt und, wie bei Essig S. 591 angegeben, weiter untersucht.

3. Prüfung auf Metalle.

Die auf das Zehnfache verdünnte Essenz wird nach den bekannten Regeln der Mineralanalyse untersucht.

4. Prüfung auf Empyreuma.

5 ccm Essenz werden mit 15 ccm Wasser und 1 ccm 1-proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt und die Veränderung der Farbe beobachtet. Nach 10 Minuten soll die Flüssigkeit noch rot gefärbt sein.

Von gefärbten Essenzen werden ca. $^2/_3$ abdestilliert und das Destillat, wie angegeben, untersucht.

Zur Prüfung auf Phenole wird die stark verdünnte Essigessenz ebenso wie Essig mit Äther extrahiert und der ätherische Auszug mit Bromwasser versetzt. Phenole scheiden sich hierbei als unlösliche Verbindungen ab.

Beurteilung.

Die Essigessenz muß allen Anforderungen, wie sie unter C, 4. S. 595 an Essig gestellt werden, entsprechen. Der Gehalt an Essigsäure soll mindestens 80 Gewichtsprozent betragen.

Im Kleinverkehr darf Essigessenz nur in Gefäßen abgegeben werden, die in auffälliger Schrift die Bemerkung tragen: „Nur in verdünntem Zustand zu verwenden".

Die Untersuchung des Weines.

Von

Prof. Dr. Karl Windisch,

Vorstand des Technologischen Instituts der K. Landwirtschaftl. Hochschule zu Hohenheim.

Vorbemerkung.

Der im nachstehenden behandelte Abschnitt unterscheidet sich von den übrigen in diesem Handbuche bearbeiteten Gegenständen dadurch, daß nicht nur der Verkehr mit Wein durch ein besonderes Gesetz geregelt ist, sondern daß auch für die Untersuchung des Weines amtliche Vorschriften bestehen, welche bei allen im Auftrage von Gerichten, Polizeibehörden und sonstigen Behörden ausgeführten Weinuntersuchungen seitens der Chemiker angewandt werden müssen. Die Beurteilung des Weines erfolgt auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 und des Gesetzes vom 24. Mai 1901, betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken, sowie der Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 2. Juli 1901, betreffend die Ausführung dieses Gesetzes. Zufolge der Ermächtigung im § 12 des alten Weingesetzes vom 20. April 1892 ist unter dem 25. Juni 1896 seitens des Reichskanzlers die amtliche „Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines" bekannt gemacht worden. Diese Anweisung, die die Mehrzahl der wichtigsten Verfahren der Weinuntersuchung umfaßt, ist mit einigen kleinen Änderungen auch heute noch in Geltung.

Im folgenden sind zunächst die Verfahren behandelt, für die offizielle Vorschriften bestehen; diese sind, soweit notwendig, wörtlich abgedruckt und mit erläuternden Bemerkungen versehen, die in kleiner Schrift gedruckt sind. Daran schließen sich die Verfahren, die in der amtlichen Anweisung nicht berücksichtigt sind, und zuletzt folgt die Beurteilung des Weines auf Grund der chemischen Untersuchung[1]).

[1]) Dem Zwecke und Umfange des vorliegenden Werkes entsprechend konnten hier nur die Haupttatsachen der Weinchemie behandelt werden. Bezüglich der näheren Einzelheiten der Weinuntersuchung sei auf die nachstehenden Spezialwerke verwiesen: Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896, Julius Springer; Th. W. Fresenius, Borgmanns Anleitung zur chemischen Untersuchung des Weines. Wiesbaden 1898, C. W. Kreidel.

I. Die Untersuchung des Weines.

A. Vorschriften für das Entnehmen, Bezeichnen, Aufbewahren und Einsenden von Wein zum Zwecke der chemischen Untersuchung, sowie Bemerkungen allgemeinen Inhalts.

1. Von jedem Wein, welcher einer chemischen Untersuchung unterworfen werden soll, ist eine Probe von mindestens $1^1/_2$ Liter zu entnehmen. Diese Menge genügt für die in der Regel auszuführenden Bestimmungen (s. Nr. 5). Der Mehrbedarf für anderweite Untersuchungen ist von der Art der letzteren abhängig.

2. Die zu verwendenden Flaschen und Korke müssen vollkommen rein sein. Krüge oder undurchsichtige Flaschen, in welchen etwa vorhandene Unreinlichkeiten nicht erkannt werden können, dürfen nicht verwendet werden.

3. Jede Flasche ist mit einem das unbefugte Öffnen verhindernden Verschlusse und einem anzuklebenden Zettel zu versehen, auf welchem die zur Feststellung der Identität notwendigen Vermerke angegeben sind. Außerdem ist gesondert anzugeben: die Größe und der Füllungsgrad der Fässer und die äußere Beschaffenheit des Weines; insbesondere ist zu bemerken, wie weit etwa Kahmbildung eingetreten ist.

4. Die Proben sind sofort nach der Entnahme an die Untersuchungsstelle zu befördern; ist eine alsbaldige Absendung nicht ausführbar, so sind die Flaschen an einem vor Sonnenlicht geschützten, kühlen Ort liegend aufzubewahren. Bei Jungweinen ist wegen ihrer leichten Veränderlichkeit auf besonders schnelle Beförderung Bedacht zu nehmen.

5. Zum Zweck der Beurteilung der Weine sind die Prüfungen und Bestimmungen in der Regel auf folgende Eigenschaften und Bestandteile jeder Weinprobe zu erstrecken:

1. Spezifisches Gewicht,
2. Alkohol,
3. Extrakt,
4. Mineralbestandteile,
5. Schwefelsäure bei Rotweinen,
6. Freie Säuren (Gesamtsäure),
7. Flüchtige Säuren,
8. Nichtflüchtige Säuren,
9. Glyzerin,
10. Zucker,
11. Polarisation,
12. Unreinen Stärkezucker, qualitativ,
13. Fremde Farbstoffe bei Rotweinen.

Unter besonderen Verhältnissen sind die Prüfungen und Bestimmungen noch auf nachbezeichnete Bestandteile auszudehnen:

14. Gesamtweinsteinsäure, freie Weinsteinsäure, Weinstein und an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure,
15. Schwefelsäure bei Weißweinen,
16. Schweflige Säure,
17. Saccharin,
18. Salizylsäure, qualitativ,
19. Gummi und Dextrin, qualitativ,
20. Gerbstoff,
21. Chlor,
22. Phosphorsäure,
23. Salpetersäure, qualitativ,
24. Baryum,
25. Strontium,
26. Kupfer.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der angegebenen Reihenfolge aufzuführen. Bei dem Nachweis und der Bestimmung solcher Weinbestandteile, welche hier nicht aufgeführt sind, ist stets das angewandte Untersuchungsverfahren anzugeben.

6. Als Normaltemperatur wird die Temperatur von 15° C. festgesetzt; mithin sind alle im folgenden vorgeschriebenen Abmessungen des Weines bei dieser Temperatur vorzunehmen und sind die Ergebnisse hierauf zu beziehen. Trübe Weine sind vor der Untersuchung zu filtrieren; liegt ihre Temperatur unter 15° C., so sind sie vor dem Filtrieren mit den ungelösten Teilen auf 15° C. zu erwärmen und umzuschütteln.

7. Die Mengen der Weinbestandteile werden in der Weise ausgedrückt, daß angegeben wird, wie viel Gramm des gesuchten Stoffes in 100 ccm Wein von 15° C. gefunden worden sind.

Die Angabe des Füllungsgrades der Fässer ist deshalb von Bedeutung, weil auf Weinen, die in nur teilweise gefüllten Fässern lagern, sich leicht Kulturen von Mikroorganismen ansiedeln, die die Zusammensetzung des Weines ändern, namentlich der Essigpilz (Mycoderma aceti) und der Kahmpilz (Mycoderma vini).

Die äußere Beschaffenheit des Weines gibt häufig Auskunft über Krankheiten desselben. Trübungen des Weines können hervorgerufen sein durch Hefezellen, durch andere Mikroorganismen (Essigpilz, Kahmpilz, Bakterien des umgeschlagenen Weines u. s. w.) oder durch Abscheidung gewisser Weinbestandteile, wie Weinstein, weinsaurer Kalk, Farbstoffe u. s. w. Die Art der Trübungen erkennt man unter dem Mikroskop. Zur Abscheidung der Trübungen läßt man diese in einem Spitzglase absitzen oder man zentrifugiert oder filtriert den Wein.

Die Vorschriften zu 1 bis 4 beziehen sich nur auf die gerichtliche Untersuchung der Weine; für diese ist auch die ausschließliche Verwendung geeichter Meßgeräte vorgeschrieben.

B. Ausführung der Untersuchungen.

a) Die vom Bundesrate vorgeschriebenen Untersuchungen.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes[1]).

Das spezifische Gewicht des Weines wird nach der offiziellen Vorschrift mit Hilfe des Pyknometers bestimmt. Eine Vereinfachung der Berechnung ist von F. Bolm[2]) angegeben worden.

Bei nicht gerichtlichen Uutersuchungen kann man das spezifische Gewicht der Weine auch mit einer genauen, geprüften Westphalschen (Mohrschen) Wage oder mit hinreichend fein eingeteilten Aräometern, sogenannten Densimetern oder Dichtigkeitsspindeln, bestimmen. Nur für Weine mit mehr als 4 g Extrakt in 100 ccm hat die genaue Bestimmung des spezifischen Gewichtes eine größere Bedeutung, da es hier zur Ermittelung des Extraktgehaltes herangezogen wird.

2. Bestimmung des Alkohols.

Der zum Zwecke der Bestimmung des spezifischen Gewichtes (Nr. 1) im Pyknometer enthaltene Wein wird in einen Destillierkolben von 150—200 ccm Inhalt übergeführt und das Pyknometer dreimal mit wenig Wasser nachgespült. Man gibt zur Verhinderung etwaigen Schäumens ein wenig Tannin in den Kolben und verbindet diesen durch Gummistopfen und Kugelröhre mit einem Liebigschen Kühler; als Vorlage benutzt man das Pyknometer, in welchem der Wein abgemessen worden ist. Nunmehr destilliert man, bis etwa 35 ccm Flüssigkeit übergegangen sind, füllt das Pyknometer mit Wasser bis nahe zum Halse auf, mischt durch quirlende Bewegung solange, bis Schichten von verschiedener Dichtigkeit nicht mehr wahrzunehmen sind, stellt die Flüssigkeit $^1/_2$ Stunde in ein Wasserbad von 15° C. und fügt mit Hilfe eines Haarröhrchens vorsichtig Wasser von 15° C. zu, bis der untere Rand der Flüssigkeitsoberfläche gerade die Marke berührt. Dann trocknet man den leeren Teil des Pyknometerhalses mit Stäbchen aus Filtrierpapier, wägt und berechnet das spezifische Gewicht des Destillates in der unter Nr. 1 angegebenen Weise. Die diesem spezifischen Gewichte entsprechenden Gramme Alkohol in 100 ccm Wein werden aus der zweiten Spalte der Tab. I (S. 664) entnommen[3]).

Anmerkung: Bei der Untersuchung von Verschnittweinen ist der Alkohol in Volumprozent nach Maßgabe der dritten Spalte der Tab. I anzugeben.

---

[1]) Den Wortlaut der amtlichen Anweisung siehe in Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines, Berlin 1896, S. 48.

[2]) Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1900, 3, 667.

[3]) Karl Windisch, Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem spezifischen Gewicht. Berlin 1893, Julius Springer. Morley (Journ. Amer. Chem. Soc. 26 (1904), 1183—1192) gibt eine Alkoholtafel für ganze Prozente und für jeden Grad von 15—22° C.

Mit dem Alkohol gehen auch kleine Mengen flüchtiger Säuren in das Destillat über; bei normalen Weinen ist deren Menge aber so gering, daß sie das spezifische Gewicht des Destillates nicht merkbar beeinflussen. Bei stark stichigen, an Essigsäure reichen Weinen ist es dagegen notwendig, den Wein vor der Destillation zu neutralisieren[1]). Sehr extraktreiche Süßweine darf man nicht zu weit destillieren, da der Destillationsrückstand andernfalls leicht anbrennen kann.

Bei nicht gerichtlichen Weinuntersuchungen kann man den Alkoholgehalt des auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Destillates mit Hilfe eines genauen Alkoholometers bestimmen. Die besonderen, für die Bestimmung des Alkohols ohne Destillation vorgeschlagenen Apparate, z. B. das Vaporimeter, das Ebullioskop, das Liquometer (Kapillarimeter), der Tropfenzähler (Stalagmometer), ferner das spektroskopische und das kryoskopische Verfahren u. s. w. sind nicht zu empfehlen, da sie zum mindesten unsicher sind. Dasselbe gilt von der indirekten Ermittelung des Alkohols aus dem spezifischen Gewicht des ursprünglichen und des entgeisteten Weines.

3. Bestimmung des Extraktes (Gehaltes an Extraktstoffen).

Unter Extrakt (Gesamtgehalt an Extraktstoffen) im Sinne der Bekanntmachung vom 29. April 1892[2]) sind die ursprünglich gelöst gewesenen Bestandteile des entgeisteten und entwässerten ausgegorenen Weines zu verstehen.

Da das für die Bestimmung des Extraktgehaltes zu wählende Verfahren sich nach der Extraktmenge richtet, so berechnet man zunächst den Wert von x aus nachstehender Formel:

$$x = 1 + S - S_1.$$

Hierbei bedeutet:

S das spezifische Gewicht des Weines (nach Nr. 1 bestimmt),

S_1 das spezifische Gewicht des alkoholischen, auf das ursprüngliche Maß aufgefüllten Destillates des Weines (nach Nr. 2 bestimmt).

Die dem Werte von x nach Maßgabe der Tafel II (S. 665) entsprechende Zahl E wird aus der zweiten Spalte dieser Tafel entnommen[3]).

a) Ist E nicht größer als 3, so wird die endgültige Bestimmung des Extraktes in folgender Weise ausgeführt. Man setzt eine gewogene Platinschale von etwa 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm

---

[1]) C. Amthor, Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1898, 1, 811.

[2]) Bezw. vom 2. Juli 1901.

[3]) Die Tafel II (S. 665 ff.) bildet einen Auszug aus Karl Windisch, Tafel zur Ermittelung des Zuckergehaltes wäßriger Zuckerlösungen aus der Dichte bei 15° C. Zugleich Extrakttafel für die Untersuchung von Bier, Süßweinen, Likören, Fruchtsäften u. s. w. Nach der amtlichen Tafel der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission berechnet. Berlin 1896, Julius Springer. Die Zahl x entspricht der „Dichte bei 15° C.“, E dem „Gramm Zucker in 100 ccm“ der genannten Zucker und Extrakttafel.

Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf ein Wasserbad mit lebhaft kochendem Wasser und läßt aus einer Pipette 50 ccm Wein von 15° C. in dieselbe fließen. Sobald der Wein bis zur dickflüssigen Beschaffenheit eingedampft ist, setzt man die Schale mit dem Rückstande $2^1/_2$ Stunden in einen Trockenkasten, zwischen dessen Doppelwandungen Wasser lebhaft siedet, läßt dann im Exsikkator erkalten und findet durch Wägung den genauen Extraktgehalt.

b) Ist E größer als 3, aber kleiner als 4, so läßt man aus einer Bürette in die beschriebene Platinschale eine so berechnete Menge Wein fließen, daß nicht mehr als 1,5 g Extrakt zur Wägung gelangen, und verfährt weiter, wie unter a) angegeben.

c) Ist E gleich 4 oder größer als 4, so gibt diese Zahl endgültig die Gramme Extrakt in 100 ccm Wein an.

Um einen Wein, der seiner Benennung nach einem inländischen Weinbaugebiete entsprechen soll, nach Maßgabe der Bekanntmachung vom 29. April 1892[1]) zu beurteilen und demgemäß den Extraktgehalt des vergorenen Weines (s. Nr. 3 Abs. 1) zu ermitteln, sind die bei der Zuckerbestimmung (vergl. Nr. 10) gefundenen Zahlen zu Hilfe zu nehmen. Beträgt danach der Zuckergehalt mehr als 0,1 g in 100 ccm Wein, so ist die darüber hinausgehende Menge von der nach Nr. 3a, 3b oder 3c gefundenen Extraktzahl abzuziehen. Die verbleibende Zahl entspricht dem Extraktgehalte des vergorenen Weines.

Bei der Extraktbestimmung werden die Weine mit weniger als 4 g Extrakt in 100 ccm und die mit 4 g oder mehr als 4 g Extrakt in 100 ccm grundsätzlich verschieden behandelt: bei den ersteren wird der Extraktgehalt direkt durch Eindampfen, bei den letzteren indirekt aus dem spezifischen Gewichte des entgeisteten und auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllten Weines bestimmt. Man hat daher in jedem Falle zunächst festzustellen, welches Verfahren man bei einem vorliegenden Weine einzuschlagen hat. Dies geschieht durch Rechnung mit Hilfe der Formel von Tabarié. Die nach dieser Formel berechnete Zahl x stellt das spezifische Gewicht des entgeisteten und auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllten Weines dar. Die der Zahl x entsprechende Zahl E gibt die zu dem spezifischen Gewichte x gehörigen Gramme Extrakt in 100 ccm Wein an.

Die genaue Bestimmung des Extraktgehaltes ist wegen der Flüchtigkeit des Glyzerins und sonstiger, unter Umständen beim Erhitzen des Weinextraktes eintretender Zersetzungen streng genommen nicht möglich. Man muß daher, um vergleichbare Werte zu erhalten, die Vorschriften genau einhalten. Auch dann können noch Unterschiede in den gefundenen Extraktgehalten vorkommen, die namentlich bei Weinen, deren Extrakt der für gallisierte Weine festgesetzten Grenze nahekommt, von Bedeutung sind. Aus diesem Grunde hat die Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland auf Vorschlag von W. Möslinger[2])

[1]) Bezw. vom 2. Juli 1901.

[2]) Forschungsber. über Lebensm. 1896, 3, 286.

die Ausführung der direkten Extraktbestimmung durch folgende sehr beherzigens werte Beschlüsse präzisiert.

„50 ccm Wein von 15° C. werden in einer Platinschale von 85 mm oberem Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf lebhaft kochendem Wasserbade, das mit Ring oder Ausschnitt von 60 mm lichtem Durchmesser versehen ist, an zugfreiem Orte bis zur dickflüssigen Beschaffenheit eingedampft. Diese Operation nimmt etwa 40 Minuten in Anspruch. Gegen Ablauf dieser Zeit beobachtet man unausgesetzt das Fortschreiten der Eindampfung und sorgt, sobald der Wein schwieriger fließt, durch öfteres Neigen der Schale nach allen Seiten nach Möglichkeit dafür, daß alle Teile des Schaleninhaltes durch den noch herumfließenden Anteil immer aufs neue benetzt werden, bis zum Eintritt des Endpunktes der Abdampfung. Letzterer ist erreicht, sobald die Flüssigkeit sich durch das Neigen der Schale nicht mehr sofort, sondern erst nach kurzem Zuwarten zu einem langsam fließenden Tropfen vereinigen läßt und beim Erkalten der Schale so gut wie ganz unbeweglich wird. Alsdann wird die Schale außen abgetrocknet und in die Zelle eines besonders eingerichteten Trockenschrankes[1]), dessen Wasser sich bereits im Sieden befindet, verbracht. Nach 2½-stündigem Erhitzen, während dessen der Wasserstand unverändert bleiben muß und die Zelle schlechterdings nicht geöffnet worden sein darf, wird die Schale so rasch als möglich mit Deckel, Glas- oder Glimmerplatte bedeckt, herausgenommen und nach dem Erkalten im Exsikkator sofort gewogen."

Nach Versuchen von C. Amthor[2]) hat selbst der Barometerstand und damit die Höhenlage der einzelnen Orte einen merkbaren Einfluß auf den Ausfall der Extraktbestimmung, insofern als hiervon der Siedepunkt des Wassers und damit die Temperatur, bei welcher das Extrakt getrocknet wird, abhängig sind.

Die offiziell vorgeschriebene Extrakttafel ist in Wirklichkeit eine Rohrzuckertafel, da der Zusammenhang zwischen dem spezifischen Gewichte und dem Extraktgehalte entgeisteter Süßweine nicht genau bekannt ist und die Rohrzuckerlösungen ein annähernd gleiches spezifisches Gewicht haben wie die wäßrigen Süßweinextraktlösungen.

Neuerdings haben A. Halenke und W. Möslinger[3]) eine für die Temperatur von 15° C. geltende Extrakttafel für die Weinanalyse berechnet, welcher Trocknungsversuche mit Mosten zu Grunde liegen; dieselbe wurde von der „Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland"[4]) vorgeschlagen und von M. Barth[5]), E. List[6]), W. Fresenius[7]) und anderen benutzt und empfohlen.

Der letztere hat die Halenke-Möslingersche Tafel durch Extrapolation bis auf das spezifische Gewicht 1,0000 herab umgerechnet[8]).

[1]) Die Beschreibung des Trockenschrankes vergl. im Original.

[2]) Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1898, **1**, 812.

[3]) Zsch. f. analyt. Chemie 1897, **36**, 413.

[4]) Ebendort 1895, **34**, 270.

[5]) Ebendort 1895, **34**, 651.

[6]) Forschungsber. über Lebensmittel 1896, **3**, 20.

[7]) Th. W. Fresenius, Borgmanns Anleitung zur chem. Analyse des Weines. 2. Auflage. Wiesbaden 1898, C. W. Kreidel. S. 28.

[8]) Ebendort S. 208.

4. Bestimmung der Mineralbestandteile.

Enthält der Wein weniger als 4 g Extrakt in 100 ccm, so wird das nach Nr. 3a oder 3b erhaltene Extrakt vorsichtig verkohlt, indem man eine kleine Flamme unter der Platinschale hin- und herbewegt. Die Kohle wird mit einem dicken Platindraht zerdrückt und mit heißem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wäßrigen Auszug filtriert man durch ein kleines Filter von bekanntem geringem Aschengehalte in ein Bechergläschen. Nachdem die Kohle vollständig ausgelaugt ist, gibt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie vollständig. Wenn die Asche weiß geworden ist, gießt man die filtrierte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft dieselbe zur Trockne, benetzt den Rückstand mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat, glüht ganz schwach, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.

Enthält der Wein 4 g oder mehr Extrakt in 100 ccm, so verdampft man 25 ccm des Weines in einer geräumigen Platinschale und verkohlt den Rückstand sehr vorsichtig; die stark aufgeblähte Kohle wird in der vorher beschriebenen Weise weiter behandelt.

Das Befeuchten der Asche mit Ammoniumkarbonatlösung ist unnötig, bisweilen sogar schädlich. Wegen der hygroskopischen Beschaffenheit der Asche bedeckt man die Schale zweckmäßig beim Wägen mit einem Uhrglas oder dergl.

Sehr zuckerreiche Weine lassen sich nur ungemein schwer veraschen, da das schmelzende Extrakt sich stark aufbläht und auch bei Verwendung von großen Platinschalen leicht überschäumt. Von solchen Weinen können 50 ccm entgeistet, bis zu einem Zuckergehalt von 10—15 Proz. verdünnt, mit einer Spur Hefe geimpft und bei 25—30° C. vergoren werden. Die vergorene Flüssigkeit wird mit dem Bodensatze in eine Platinschale gespült, eingedampft und der Rückstand in der beschriebenen Weise verascht.

5. Bestimmung der Schwefelsäure in Rotweinen[1]).

Die Schwefelsäure wird in 50 ccm heißem, mit Salzsäure angesäuertem Wein mit Chlorbaryumlösung gefällt.

Bei Rotweinen ist der Baryumsulfatniederschlag stets rot gefärbt, da gleichzeitig mit ihm noch andere Stoffe gefällt werden. Diesen Niederschlag glüht man, schmilzt ihn mit Soda und Salpeter, löst die Schmelze in Wasser, filtriert, wäscht gut aus, säuert die Lösung mit Salzsäure an, verjagt die Salpetersäure durch Eindampfen und fällt heiß mit Chlorbaryum.

---

[1]) Den Wortlaut der amtlichen Anweisung siehe in: Karl Windisch, Chem. Untersuchung u. Beurteilung des Weines. Berlin 1896. S. 66.

6. Bestimmung der freien Säuren (Gesamtsäure).

25 ccm Wein werden bis zum beginnenden Sieden erhitzt und die heiße Flüssigkeit mit einer Alkalilauge, welche nicht schwächer als $^1/_4$-normal ist, titriert. Wird Normallauge verwendet, so müssen Büretten von etwa 10 ccm Inhalt benutzt werden, welche die Abschätzung von $^1/_{100}$ ccm gestatten. Der Sättigungspunkt wird durch Tüpfeln auf empfindlichem violettem Lackmuspapier festgestellt; dieser Punkt ist erreicht, wenn ein auf das trockene Lackmuspapier aufgesetzter Tropfen keine Rötung mehr hervorruft. Die freien Säuren sind als Weinsteinsäure zu berechnen.

An Stelle des gewöhnlichen Lackmuspapiers empfehlen Halenke und Möslinger[1]) ein mit Hilfe eines Bestandteiles des Lackmusfarbstoffes, der Azolitminsäure, hergestelltes Indikatorpapier. Ein zweiter Vorschlag von Halenke und Möslinger geht dahin, die zur Bestimmung der Gesamtsäure zu verwendende Alkalilauge gegen reine, gepulverte, über Schwefelsäure getrocknete Weinsteinsäure zu stellen.

7. Bestimmung der flüchtigen Säuren[2]).

Die flüchtigen Säuren werden mit Wasserdampf überdestilliert. Von 50 ccm Wein werden etwa 25 ccm abdestilliert und dann Wasserdampf eingeleitet; durch zweckmäßiges Erwärmen des Kolbens trägt man dafür Sorge, daß die Menge der Flüssigkeit in demselben sich nicht mehr ändert. Man unterbricht die Destillation, wenn 200 ccm Flüssigkeit übergegangen sind. Man versetzt das Destillat mit Phenolphtalein und titriert die Säuren. Die flüchtigen Säuren werden als Essigsäure ($C_2H_4O_2$) berechnet.

Nach W. Möslinger[3]) soll die lichte Weite der Einströmungsspitze für den Wasserdampf 1 mm betragen; die Flammen sollen so geregelt werden, daß die 200 ccm Destillat in etwa 50 Minuten erhalten werden mit einem Spielraum von 5 Minuten.

Bei essigstichigen Weinen, die reich an Essigsäure sind, findet sich die Gesamtmenge der Essigsäure häufig nicht in den ersten 200 ccm Destillat. Es ist daher zu empfehlen, daß man, wenn 200 ccm Flüssigkeit überdestilliert sind, das nachfolgende Destillat auf seine Reaktion prüft. Das Nachdestillat reagiert fast ausnahmslos noch sauer, meist aber sehr schwach; wenn es noch stark sauer reagiert, muß man noch weiter destillieren und das Nachdestillat titrieren.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1895, **34**, 274.

[2]) Den Wortlaut der amtlichen Anweisung siehe in: Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896. S. 70.

[3]) Forschungsber. über Lebensmittel 1897, **4**, 329.

8. Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren.

Die Menge der nichtflüchtigen Säuren im Wein, welche als Weinsteinsäure anzugeben sind, wird durch Rechnung gefunden.

Bedeutet:

a die Gramme freie Säuren in 100 ccm Wein, als Weinsteinsäure berechnet,

b die Gramme flüchtige Säuren in 100 ccm Wein, als Essigsäure berechnet,

x die Gramme nichtflüchtige Säuren in 100 ccm Wein, als Weinsteinsäure berechnet,

so sind enthalten:

$x = (a - 1{,}25\ b)$ Gramm nichtflüchtige Säuren, als Weinsteinsäure berechnet, in 100 ccm Wein.

9. Bestimmung des Glyzerins.

a) In Weinen mit weniger als 2 g Zucker in 100 ccm.

Man dampft 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm ein, versetzt den Rückstand mit etwa 1 g Quarzsand und soviel Kalkmilch von 40 Proz. Kalkhydrat, daß auf je 1 g Extrakt 1,5—2 ccm Kalkmilch kommen, und verdampft fast bis zur Trockne. Der feuchte Rückstand wird mit etwa 5 ccm Alkohol von 96 Maßprozent versetzt, die an der Wand der Porzellanschale haftende Masse mit einem Spatel losgelöst und mit einem kleinen Pistill unter Zusatz kleiner Mengen Alkohol von 96 Maßprozent zu einem feinen Brei zerrieben. Spatel und Pistill werden mit Alkohol von gleichem Gehalte abgespült. Unter beständigem Umrühren erhitzt man die Schale auf dem Wasserbade bis zum Beginne des Siedens und gießt die trübe alkoholische Flüssigkeit durch einen kleinen Trichter in ein 100 ccm-Kölbchen. Der in der Schale zurückbleibende pulverige Rückstand wird unter Umrühren mit 10—12 ccm Alkohol von 96 Maßprozent wiederum heiß ausgezogen, der Auszug in das 100 ccm-Kölbchen gegossen und dieses Verfahren solange wiederholt, bis die Menge der Auszüge etwa 95 ccm beträgt; der unlösliche Rückstand verbleibt in der Schale. Dann spült man das auf dem 100 ccm-Kölbchen sitzende Trichterchen mit Alkohol ab, kühlt den alkoholischen Auszug auf 15° C. ab und füllt ihn mit Alkohol von 96 Maßprozent auf 100 ccm auf. Nach tüchtigem Umschütteln filtriert man den alkoholischen Auszug durch ein Faltenfilter in einen eingeteilten Glaszylinder. 90 ccm Filtrat werden in eine Porzellanschale übergeführt und auf dem heißen Wasserbade unter Vermeiden des lebhaften Siedens des Alkohols eingedampft. Der Rückstand wird mit kleinen Mengen absoluten Alkohols aufgenommen, die

Lösung in einen eingeteilten Glaszylinder mit Stopfen gegossen und die Schale mit kleinen Mengen absoluten Alkohols nachgewaschen, bis die alkoholische Lösung genau 15 ccm beträgt. Zu der Lösung setzt man dreimal je 7,5 ccm absoluten Äther und schüttelt nach jedem Zusatz tüchtig durch. Der verschlossene Zylinder bleibt so lange stehen, bis die alkoholisch-ätherische Lösung ganz klar geworden ist; hierauf gießt man die Lösung in ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen. Nachdem man den Glaszylinder und das Filter mit etwa 5 ccm einer Mischung von 1 Raumteil absolutem Alkohol und $1^1/_2$ Raumteilen absolutem Äther nachgewaschen und die Waschflüssigkeit ebenfalls in das Wägegläschen gegossen hat, verdunstet man die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit auf einem heißen, aber nicht kochenden Wasserbade, wobei wallendes Sieden der Lösung zu vermeiden ist. Nachdem der Rückstand im Wägegläschen dickflüssig geworden ist, bringt man das Gläschen in einen Trockenkasten, zwischen dessen Doppelwandungen Wasser lebhaft siedet, läßt nach einstündigem Trocknen im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung: Wurden a Gramm Glyzerin gewogen, so sind enthalten:

$$x = 1{,}111 \cdot a \text{ Gramm Glyzerin in 100 ccm Wein.}$$

b) In Weinen mit 2 g oder mehr Zucker in 100 ccm.

50 ccm Wein werden in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und mit 1 g Quarzsand und so lange mit kleinen Mengen Kalkmilch versetzt, bis die zuerst dunkler gewordene Mischung wieder eine hellere Farbe und einen laugenhaften Geruch angenommen hat. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln erwärmt. Nach dem Erkalten setzt man 100 ccm Alkohol von 96 Maßprozent zu, läßt den sich bildenden Niederschlag absitzen, filtriert die alkoholische Lösung ab und wäscht den Niederschlag mit Alkohol von 96 Maßprozent aus. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand nach der unter Nr. 9a) gegebenen Vorschrift weiter behandelt.

Berechnung; Wurden a Gramm Glyzerin gewogen, so sind enthalten:

$$x = 2{,}222 \cdot a \text{ Gramm Glyzerin in 100 ccm Wein.}$$

Anmerkung. Wenn die Ergebnisse der Zuckerbestimmung nicht mitgeteilt sind, so ist stets anzugeben, ob der Glyzeringehalt der Weine nach Nr. 9a) oder 9b) bestimmt worden ist.

Das vorstehende Verfahren der Glyzerinbestimmung ist recht mangelhaft: einerseits sind beim Abdampfen der Flüssigkeiten Verluste an Glyzerin unvermeidlich, andererseits gehen in die Alkohol-Äthermischung auch andere Stoffe über. Das analytische Weinglyzerin enthält daher

beträchtliche Mengen Nichtglyzerin, namentlich das aus zuckerreichen Weinen gewonnene. Bezüglich der Vorschläge für andere Verfahren der Glyzerinbestimmung vergl. K. Windisch, Chem. Untersuchung und Beurteilung des Weines, Berlin 1896, S. 80 und die neuere Literatur.

Neuerdings ist von S. Zeisel und R. Fanto[1]) ein Verfahren zur Bestimmung des Glyzerins im Wein angegeben worden, das auf der Überführung desselben in Isopropyljodid beruht.

10. Bestimmung des Zuckers.

Die Bestimmung des Zuckers geschieht gewichtsanalytisch mit Fehlingscher Lösung.

Herstellung der erforderlichen Lösungen.

1. Kupfersulfatlösung. 69,278 g krystallisiertes Kupfersulfat werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst.

2. Alkalische Seignettesalzlösung. 346 g Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat) und 103,2 g Natriumhydrat werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst und die Lösung durch Asbest filtriert.

Die beiden Lösungen sind getrennt aufzubewahren.

Vorbereitung des Weines zur Zuckerbestimmung.

Zunächst wird der annähernde Zuckergehalt des zu untersuchenden Weines ermittelt, indem man von dem Extraktgehalt desselben die Zahl 2 abzieht. Weine, die hiernach höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, können unverdünnt zur Zuckerbestimmung verwendet werden; Weine, die mehr als 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, müssen dagegen so weit verdünnt werden, daß die verdünnte Flüssigkeit höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthält. Die für den annähernden Zuckergehalt gefundene Zahl (Extrakt weniger 2) gibt an, auf das wievielfache Maß man den Wein verdünnen muß, damit die Lösung nicht mehr als 1 Proz. Zucker enthält. Zur Vereinfachung der Abmessung und Umrechnung rundet man die Zahl (Extrakt weniger 2) nach oben zu auf eine ganze Zahl ab. Die für die Verdünnung anzuwendende Menge Wein ist so auszuwählen, daß die Menge der verdünnten Lösung mindestens 100 ccm beträgt.

Ausführung der Bestimmung des Zuckers im Weine.

100 ccm Wein oder, bei einem Zuckergehalte von mehr als 1 Proz., 100 ccm eines in der vorher beschriebenen Weise verdünnten Weines

[1]) Zeitschr. landw. Versuchswesen Österreich 1902, 5, 729; Zeitschr. f. analyt. Chemie 1903, 42, 549; vergl. auch M. Strittar, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1903, 42, 579; J. Schuch, Zeitschr. landw. Versuchswesen Österreich 1904, 7, 111.

werden in einem Meßkölbchen abgemessen, in eine Porzellanschale gebracht, mit Alkalilauge neutralisiert und im Wasserbade auf etwa 25 ccm eingedampft. Behufs Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff fügt man zu dem entgeisteten Weinrückstande, sofern es sich um Rotweine oder erhebliche Mengen Gerbstoff enthaltende Weißweine handelt, 5—10 g gereinigte Tierkohle, rührt das Gemisch unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert die Flüssigkeit in das 100 ccm-Kölbchen zurück. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heißem Wasser sorgfältig aus, bis das Filtrat nach dem Erkalten nahezu 100 ccm beträgt. Man versetzt dasselbe sodann mit 3 Tropfen einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat, schüttelt um und füllt die Mischung bei 15° C. auf 100 ccm auf. Entsteht durch den Zusatz von Natriumkarbonat eine Trübung, so läßt man die Mischung 2 Stunden stehen und filtriert sie dann. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers.

An Stelle der Tierkohle kann zur Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff aus dem Weine auch Bleiessig benutzt werden. In diesem Falle verfährt man, wie folgt: 160 ccm Wein werden in der vorher beschriebenen Weise neutralisiert und entgeistet und der entgeistete Weinrückstand bei 15° C. mit Wasser auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllt. Hierzu setzt man 16 ccm Bleiessig, schüttelt um und filtriert. Zu 88 ccm des Filtrates fügt man 8 ccm einer gesättigten Natriumkarbonatlösung oder einer bei 20° C. gesättigten Lösung von Natriumsulfat, schüttelt um und filtriert aufs neue. Das letzte Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers. Durch die Zusätze von Bleiessig und Natriumkarbonat ist das Volumen des Weines um $^1/_5$ vermehrt worden, was bei der Berechnung des Zuckergehaltes zu berücksichtigen ist.

a) Bestimmung des Invertzuckers.

In einer vollkommen glatten Porzellanschale werden 25 ccm Kupfersulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 25 ccm Wasser gemischt und auf einem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. In die siedende Mischung läßt man aus einer Pipette 25 ccm des in der beschriebenen Weise vorbereiteten Weines fließen und kocht nach dem Wiederbeginne des lebhaften Aufwallens noch genau 2 Minuten. Man filtriert das ausgeschiedene Kupferoxydul unter Anwendung einer Saugpumpe sofort durch ein gewogenes Asbestfilterröhrchen und wäscht letzteres mit heißem Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther aus. Nachdem das Röhrchen mit dem Kupferoxydulniederschlag bei 100° C. getrocknet ist, erhitzt man letzteren stark bei Luftzutritt, verbindet das Röhrchen alsdann mit einem Wasserstoff-Entwickelungsapparate, leitet trockenen und reinen Wasserstoff hindurch und erhitzt das zuvor gebildete Kupferoxyd mit

einer kleinen Flamme, bis dasselbe vollkommen zu metallischem Kupfer reduziert ist. Dann läßt man das Kupfer im Wasserstoffstrome erkalten und wägt. Die dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker entnimmt man der als Anlage beigegebenen Tafel III[1]). (Die Reinigung des Asbestfilterröhrchens geschieht durch Auflösen des Kupfers in heißer Salpetersäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther, Trocknen und Erhitzen im Wasserstoffstrome.)

b) Bestimmung des Rohrzuckers.

Man mißt 50 ccm des in der vorher beschriebenen Weise erhaltenen entgeisteten, alkalisch gemachten, gegebenenfalls von Gerbstoff und Farbstoff befreiten und verdünnten Weines mittels einer Pipette in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, neutralisiert genau mit Salzsäure, fügt sodann 5 ccm einer 1-proz. Salzsäure hinzu und erhitzt die Mischung eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade. Dann neutralisiert man die Flüssigkeit genau, dampft sie im Wasserbade etwas ein, macht sie mit einer Lösung von Natriumkarbonat schwach alkalisch und filtriert sie durch ein kleines Filter in ein 50 ccm-Kölbchen, das man durch Nachwaschen bis zur Marke füllt. In 25 ccm der zuletzt erhaltenen Lösung wird, wie unter Nr. 10a) angegeben, der Invertzuckergehalt bestimmt.

Berechnung: Man rechnet die nach der Inversion mit Salzsäure erhaltene Kupfermenge auf Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein um. Bezeichnet man mit

a die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche vor der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,

b die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche nach der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,

so sind enthalten:

$$x = 0{,}95\ (b - a)$$ Gramm Rohrzucker in 100 ccm Wein.

Anmerkung. Es ist stets anzugeben, ob die Entfernung des Gerbstoffes und des Farbstoffes durch Kohle oder durch Bleiessig stattgefunden hat.

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

1. Sehr zuckerreiche Süßweine kann man zur Verdünnung nicht abmessen, da sie an den Wandungen der Bürette teilweise hängen bleiben. Solche Weine

[1]) Die Tafel III ist hier nicht mit abgedruckt; sie ist entnommen aus: E. Wein, Tabellen zur Zuckerbestimmung. Stuttgart 1888. Für die Kupfermengen von 10—89 mg wird die Tabelle für Traubenzucker (E. Wein, S. 2, Tabelle I), für größere Kupfermengen die Tabelle für Invertzucker (E. Wein, S. 14, Tabelle IV) verwendet, da letztere erst mit 90 mg Kupfer beginnt.

wiegt man ab und berechnet das Volumen der abgewogenen Menge nach der Formel:

$$v = \frac{1{,}00228 \cdot p}{d},$$

worin v das Volumen, p das Gewicht und d das spezifische Gewicht des Weines bedeutet.

2. Die Wirksamkeit der Tierkohle hängt wesentlich von ihrer Beschaffenheit ab. Zur Reinigung der käuflichen Tierkohle pulvert man sie fein, glüht sie stark und kocht sie wiederholt mit Salzsäure aus; dann wird sie mit Wasser bis zur Entfernung der Salzsäure ausgewaschen. Man bewahrt die gereinigte Tierkohle unter Wasser auf.

3. Die Verwendung von Bleiessig ist meist bequemer als die von Tierkohle. Zur Ausfällung des überschüssigen Bleies ist auch Natriumphosphat und Natriumoxalat empfohlen worden.

4. Da nur sehr wenige Weine Rohrzucker enthalten, kann man die Bestimmung des reduzierenden Zuckers erheblich vereinfachen, indem man das Neutralisieren und Eindampfen der Weine unterläßt und die ursprünglichen Weine mit Bleiessig wie bei der Polarisation behandelt.

5. Statt das Kupferoxydul bezw. das daraus durch Oxydation gewonnene Kupferoxyd zu reduzieren und das metallische Kupfer zu wägen, ist vorgeschlagen worden, das Kupferoxyd direkt zur Wägung zu bringen; dieser Vorschlag verdient Beachtung, da er eine wesentliche Vereinfachung bedeutet und vergleichende Untersuchungen eine gute Übereinstimmung zwischen den aus dem metallischen Kupfer und dem Kupferoxyde abgeleiteten Zuckerwerten ergeben haben.

6. Nach P. Kulisch[1]) reicht bei Weinen, die vor der Zuckerbestimmung nicht verdünnt werden, der Zusatz von 5 ccm 1-proz. Salzsäure nicht zur völligen Inversion des Rohrzuckers aus, da die Salzsäure sich mit den Alkalisalzen der organischen Säuren des Weines umsetzt und die freien organischen Säuren viel schwächer invertierend wirken als die Salzsäure. Nur für Weine, die mindestens auf das fünffache Volumen verdünnt werden, reicht die vorgeschriebene Menge Salzsäure. Für nicht verdünnte Weine empfiehlt Kulisch die Verwendung von 0,5 — 1 ccm Salzsäure von 25 Proz. Bei Verwendung solcher Salzsäuremengen wird oft etwas zuviel Zucker gefunden; einer Zunahme des Zuckers durch die Inversion um weniger als 0,025 Proz. ist keine Bedeutung beizulegen. Besser invertiert man mit Oxalsäure, und zwar verwendet man bei allen auf mehr als das Doppelte verdünnten Weinen 1 g, bei den übrigen 2 g krystallisierte Oxalsäure auf 50 ccm. W. Möslinger[2]) schlug vor, 75 ccm Süßwein mit 1,5 g Oxalsäure 20 Minuten bei 70° C. zu erwärmen. Von W. Fresenius[3]) und M. Barth[4]) wurde das zollamtliche Verfahren zur Inversion des Rohrzuckers empfohlen. Dasselbe gibt auch nach des Verfassers Erfahrungen die besten Ergebnisse.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chemie 1897, 45 u. 205.

[2]) Chem.-Ztg. 1897, **21**, 637.

[3]) Fresenius-Borgmann, Anleitung zur chem. Analyse des Weines. Wiesbaden 1898. S. 66.

[4]) Chem.-Ztg. 1897, **21**, 637.

Außer dem im vorstehenden beschriebenen gewichtsanalytischen Verfahren wird der reduzierende Zucker häufig auch nach den maßanalytischen Verfahren von Soxhlet mit Fehlingscher Lösung oder von Sachsse mit alkalischer Kalium-Quecksilberjodidlösung[1]) bestimmt. Auch von J. Kjeldahl[2]) ist ein Verfahren zur Bestimmung reduzierender Zuckerarten angegeben worden, auf das hier nur hingewiesen werden kann. Vergl. auch oben S. 401 ff., 424, 442, 588 ff.

11. Polarisation.

Zur Prüfung des Weines auf sein Verhalten gegen das polarisierte Licht sind nur große genaue Apparate zu verwenden, an denen noch Zehntelgrade abgelesen werden können. Die Ergebnisse der Prüfung sind in Winkelgraden, bezogen auf eine 200 mm lange Schicht des ursprünglichen Weines, anzugeben. Die Polarisation ist bei 15° C. auszuführen.

Ausführung der polarimetrischen Prüfung des Weines.

a) Bei Weißweinen. 60 ccm Wein werden in einem Meßzylinder mit 3 ccm Bleiessig versetzt und der entstandene Niederschlag wird abfiltriert. Zu 31,5 ccm des Filtrates setzt man 1,5 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem Weine eingenommene Raum ist durch die Zusätze um $^1/_{10}$ vermehrt worden, worauf Rücksicht zu nehmen ist.

b) Bei Rotweinen. 60 ccm Rotwein werden mit Alkali neutralisiert, im Wasserbade auf $^1/_3$ eingedampft, filtriert, auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllt und mit 6 ccm Bleiessig versetzt. Man filtriert den Niederschlag ab, setzt zu 33 ccm des Filtrates 3 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat, filtriert den Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem Rotweine eingenommene Raum ist durch die Zusätze um $^1/_5$ vermehrt worden.

Gelingt die Entfärbung eines Weines durch Behandlung mit Bleiessig nicht vollständig, so ist sie mittels Tierkohle auszuführen. Man mißt 50 ccm Wein in einem Meßkölbchen ab, führt ihn in eine Porzellanschale über, neutralisiert ihn genau mit einer Alkalilösung und verdampft den neutralisierten Wein auf etwa 25 ccm. Zu dem entgeisteten Weinrückstande setzt man 5—10 g gereinigte Tierkohle, rührt unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert die Flüssigkeit ab. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heißem Wasser sorgfältig aus, bis je nach der Menge des in dem Weine enthaltenen Zuckers das Filtrat 75—100 ccm beträgt. Man dampft das

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1877, **16**, 121; 1881, **20**, 447.

[2]) Ebendort 1896, **35**, 444 u. 646.

Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zu 30—40 ccm ein, filtriert den Rückstand in das 50 ccm-Kölbchen zurück, wäscht die Porzellanschale und das Filter mit Wasser aus und füllt das Filtrat bis zur Marke auf. Das Filtrat wird polarisiert; eine Verdünnung des Weines findet bei dieser Vorbereitung nicht statt.

Nach C. Amthor[1]) ist es nicht gleichgültig, ob man den Wein mit Bleiessig oder mit Tierkohle entfärbt. Weine, die, mit Tierkohle behandelt, infolge eines Gehaltes an Gummi u. dergl. eine schwache Rechtsdrehung zeigen, werden nach der Behandlung mit Bleiessig, durch den diese Stoffe gefällt werden, oft schwach linksdrehend.

12. Nachweis des unreinen Stärkezuckers durch Polarisation.

a) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 höchstens 0,1 g reduzierenden Zucker in 100 ccm Wein gefunden, und dreht der Wein bei der gemäß Nr. 11 ausgeführten Polarisation nach links oder gar nicht oder höchstens 0,3° nach rechts, so ist dem Weine unreiner Stärkezucker nicht zugesetzt worden.

b) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 höchstens 0,1 g reduzierenden Zucker gefunden, und dreht der Wein mehr als 0,3° bis höchstens 0,6° nach rechts, so ist die Möglichkeit des Vorhandenseins von Dextrin in dem Weine zu berücksichtigen und auf dieses nach Nr. 19 zu prüfen. Ferner ist nach dem folgenden, unter Nr. 13 d) beschriebenen Verfahren die Prüfung auf die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers vorzunehmen.

c) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 höchstens 0,1 g Gesamtzucker in 100 ccm Wein gefunden und dreht der Wein bei der Polarisation mehr als 0,6° nach rechts, so ist zunächst nach Nr. 19 auf Dextrin zu prüfen. Ist dieser Stoff in dem Weine vorhanden, so verfährt man zum Nachweis der unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers nach dem folgenden, unter Nr. 12 d) beschriebenen Verfahren. Ist Dextrin nicht vorhanden, so enthält der Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers.

d) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 mehr als 0,1 g Gesamtzucker in 100 ccm Wein gefunden, so weist man den Zusatz unreinen Stärkezuckers auf folgende Weise nach.

α) 210 ccm Wein werden im Wasserbade auf $^1/_3$ eingedampft, bis zum ursprünglichen Maß mit Wasser aufgefüllt, in einem Kolben mit etwa 5 g gärkräftiger Bierhefe, die optisch aktive Bestandteile nicht

[1]) Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1898, **2**, 814.

enthält, versetzt und so lange bei 20—25° C. stehen gelassen, bis die Gärung beendet ist.

β) Die vergorene Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen einer 20-proz. Kaliumacetatlösung versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von Quarzsand zu einem dünnen Sirup verdampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren allmählich 200 ccm Alkohol von 90 Maßprozent. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird der alkoholische Auszug in einen Kolben filtriert, Rückstand und Filter mit wenig Alkohol von 90 Maßprozent gewaschen und der Alkohol größtenteils abdestilliert. Der Rest des Alkohols wird verdampft und der Rückstand durch Wasserzusatz auf etwa 10 ccm gebracht. Hierzu setzt man 2—3 g gereinigte, in Wasser aufgeschlämmte Tierkohle, rührt mit einem Glasstab wiederholt tüchtig um, filtriert die entfärbte Flüssigkeit in einen kleinen eingeteilten Zylinder und wäscht die Tierkohle mit heißem Wasser aus, bis das auf 15° C. abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Zeigt dasselbe bei der Polarisation eine Rechtsdrehung von mehr als 0,5°, so enthält der Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers. Beträgt die Drehung gerade + 0,5° oder nur wenig über oder unter dieser Zahl, so wird die Tierkohle aufs neue mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das auf 15° C. abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Die bei der Polarisation dieses Filtrats gefundene Rechtsdrehung wird der zuerst gefundenen hinzugezählt. Wenn das Ergebnis der zweiten Polarisation mehr als den fünften Teil der ersten beträgt, muß die Kohle noch ein drittes Mal mit 30 ccm heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat polarisiert werden.

Anmerkung. Die Rechtsdrehung kann auch durch gewisse Bestandteile mancher Honigsorten verursacht sein.

Bei gewöhnlichen Weinen kann die Polarisation bei Zimmertemperatur vorgenommen werden; in anderen Fällen bedient man sich einer Beobachtungsröhre mit Kühlmantel. Über die wichtigsten Polarisationsapparate vergl. H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Stoffe und die praktische Anwendung desselben. 2. Auflage. Braunschweig 1897, Friedr. Vieweg & Sohn; Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896, Julius Springer, S. 105—114.

L. Grünhut[1]) hat gezeigt, daß nicht immer, sobald ein Wein mehr als 0,1 g reduzierenden Zucker in 200 ccm enthält, zum Nachweise des unreinen Stärkezuckers eine Vergärung erforderlich ist. Berechnet man nach der Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{2\,(c-0{,}1)},$$

worin α den Drehungswinkel im 200 mm-Rohre und c die Gramme Zucker in

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1897, 36, 168.

100 ccm Wein bedeutet, die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ des gesamten reduzierenden Zuckers im Weine, so ist die Gegenwart von unreinem Stärkezucker (sowie von Rohrzucker) ausgeschlossen, sobald $[\alpha]_D$ negativ und größer als $-45°$ ist; nur wenn der Wert von $[\alpha]_D$ positiv ist oder zwischen 0 und $-45°$ liegt, muß man zur Vergärung des Zuckers schreiten. Letztere führt man jetzt, wo im Handel rein gezüchtete Weinhefe zu haben ist, am besten mit dieser aus; hiervon genügen erheblich weniger als 5 g. Preßhefe darf nicht verwendet werden, da diese die schwer vergärbaren Anteile des unreinen Stärkezuckers zum Teil vergärt.

F. Wirthle[1]) wies nach, daß Weine, die weniger als 0,1 g Zucker in 100 ccm haben und eine Drehung von weniger als $+0{,}3°$ zeigen, doch unreinen Stärkezucker enthalten können.

13. Nachweis fremder Farbstoffe in Rotweinen.

Rotweine sind stets auf Teerfarbstoffe und auf ihr Verhalten gegen Bleiessig zu prüfen. Ferner ist in dem Weine ein mit Alaun und Natriumacetat gebeizter Wollfaden zu kochen und das Verhalten des auf der Wollfaser niedergeschlagenen Farbstoffes gegen Reagentien zu prüfen. Die bei dem Nachweise fremder Farbstoffe im einzelnen befolgten Verfahren sind stets anzugeben.

Zum Nachweise fremder Farbstoffe in Rotweinen kann man sich folgender Verfahren bedienen:

a) Nachweis von Teerfarbstoffen in Rotweinen[2]).

α) Wollprobe nach N. Arata[3]).

50—100 ccm Rotwein läßt man 10 Minuten mit 5—10 ccm einer 10-proz. Kaliumsulfatlösung und 3—4 Fäden weißer, mit Alaun und Natriumacetat gebeizter Wolle in einer Porzellanschale oder einem Becherglase kochen; man nimmt dann die Wolle heraus und wäscht sie mit Wasser. Enthält der Wein einen Teerfarbstoff, so ist die Wolle mehr oder weniger rot gefärbt. Auch unverfälschte Rotweine färben die Wolle schwach rot. Nun behandelt man die ausgewaschene Wolle mit Ammoniak. War der Wein mit einer Teerfarbe gefärbt, so bleibt die Wolle entweder rot oder sie nimmt eine gelbliche Farbe an, die nach dem Auswaschen des Ammoniaks mit Wasser wieder in Rot übergeht; bei Abwesenheit von Teerfarbstoffen geht die schwachrote Farbe der Wolle bei der Behandlung mit Ammoniak in ein schmutziges, grünliches Weiß über.

β) Orientierungsprobe mit Bleiessig.

Man versetzt 20 ccm Rotwein mit 10 ccm Bleiessig, erwärmt die Mischung schwach, schüttelt sie gut um und filtriert die Flüssigkeit ab. Ist das Filtrat rot

---

[1]) Chem.-Ztg. 1903, 27, 246.

[2]) Im wesentlichen nach A. Hasterlik, Mitteil. a. d. pharm. Institute u. Labor. f. angew. Chemie der Universität Erlangen 1889, Heft 2, 51. Vergl. auch Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896. S. 155—162.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, 28, 639.

gefärbt, so liegt der Verdacht vor, daß der Rotwein mit Teerfarben gefärbt ist; es ist indessen zu beachten, daß auch sehr tief gefärbte südländische Rotweine ein gefärbtes Filtrat geben können. Das rot gefärbte Filtrat kann der Behandlung mit Amylalkohol (nach δ) unterworfen werden.

γ) Ausschütteln des Weines mit Äther nach dem Übersättigen mit Ammoniak.

100 ccm Wein werden nach Zusatz von 5 ccm Ammoniak mit 30 ccm Äther ausgeschüttelt. Von der ätherischen Schicht hebt man mit einer Pipette 20 ccm klar ab und verdunstet den Äther in einem Porzellanschälchen über einem 5 cm langen Faden weißer Wolle. Ist die Wollprobe nach dem Abdunsten des ätherischen Auszuges rot gefärbt, so sind Teerfarbstoffe in dem Weine enthalten.

δ) Ausschütteln des mit Ammoniak übersättigten Weines mit Amylalkohol.

Man schüttelt 100 ccm des mit Ammoniak übersättigten Weines mit 30 ccm Amylalkohol aus. Ist der amylalkoholische Auszug rot gefärbt, so sind Teerfarbstoffe vorhanden.

ε) Die Schüttelprobe mit gelbem Quecksilberoxyd nach Cazeneuve[1]).

10 ccm Wein werden in der Kälte mit 0,2 g gelbem Quecksilberoxyd eine Minute lang geschüttelt; nachdem das Quecksilberoxyd sich abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit durch ein drei- oder vierfaches angefeuchtetes Filter filtriert. Weitere 10 ccm Wein werden mit 0,2 g gelbem Quecksilberoxyd einmal aufgekocht und dann eine Minute lang geschüttelt; nach dem vollständigen Absetzen des Quecksilberoxydes wird die Flüssigkeit durch ein drei- oder vierfaches Filter filtriert. Ist das Filtrat trübe und grau, so hat man nicht lange genug geschüttelt oder aufgekocht oder das Quecksilberoxyd sich nicht genügend absetzen lassen; in diesem Falle wiederholt man den Versuch. Ein klares aber gefärbtes Filtrat zeigt die Gegenwart von Teerfarben an. Ist das Filtrat ungefärbt, so können doch noch Teerfarbstoffe in dem Weine vorhanden sein; denn einige Teerfarbstoffe werden, ebenso wie der Rotweinfarbstoff und die übrigen Pflanzenfarbstoffe, durch Quecksilberoxyd zurückgehalten.

Nach G. Comboni[2]) muß man bei tief gefärbten südländischen Rotweinen 2—3 g frisch gefälltes Quecksilberoxyd auf 10 ccm Wein verwenden, um sie vollständig zu entfärben. Weine aus amerikanischen Reben werden durch Quecksilberoxyd überhaupt nicht entfärbt.

b) Nachweis von fremden Pflanzenfarbstoffen in Rotweinen.

Von Pflanzenfarbstoffen läßt sich nur der Kermesbeerfarbstoff (von Phytolacca decandra) mit einiger Sicherheit nachweisen, die Verfahren zum Nachweise anderer Pflanzenfarbstoffe (Heidelbeer-, Holunderbeerfarbstoff u. s. w.) sind sehr unsicher.

Zur Prüfung der Weine auf den Farbstoff der Kermesbeeren dienen folgende beide Verfahren:

---

[1]) Compt. rend. 1886, **102**, 52.

[2]) Staz. speriment. agr. ital. 1898, **31**, 490.

1. Nachweis des Kermesbeerfarbstoffes mit Bleiessig. 20 ccm Wein werden mit 5 ccm Bleiessig versetzt; bei Gegenwart des Kermesbeerfarbstoffes entsteht ein charakteristischer rotvioletter Niederschlag.

2. Nachweis des Kermesbeerfarbstoffes mit Alaun und Natriumkarbonat nach J. Macagno[1]) und R. Heise[2]). 20 ccm Wein werden mit 10 ccm einer 10-proz. Kali-Alaunlösung und dann mit soviel 10-proz. Sodalösung versetzt, daß die Mischung neutral oder höchstens ganz schwach alkalisch, keinesfalls aber sauer reagiert; man gebraucht hierzu ungefähr 10 ccm Sodalösung. Man schüttelt die Mischung um und filtriert. Bei Gegenwart des Kermesbeerfarbstoffes ist das Filtrat rot gefärbt. Nur der Farbstoff der roten Rübe verhält sich gegen Alaun und Sodalösung ebenso wie der Kermesbeerfarbstoff.

Mit dem rot gefärbten Filtrate führt man noch folgende Identitätsreaktionen auf Kermesbeerfarbstoff aus:

1. Auf Zusatz von Alkalien wird die rote Flüssigkeit rein gelb (die anderen pflanzlichen Farbstoffe werden grün).

2. Auf Zusatz einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit zu der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit bleibt die rote Farbe bestehen (die anderen Farbstoffe werden sofort entfärbt).

3. Beim Ausschütteln des Filtrates mit Amylalkohol geht keine Spur des Farbstoffes in den Amylalkohol.

Einen Zusatz von Kirschwein zum Rotwein kann man bisweilen durch Prüfung des Weines auf Blausäure feststellen. Man destilliert von 25 ccm Rotwein 2 ccm ab und prüft das Destillat mit Guajaktinktur und Kupfersulfat; eine Blaufärbung zeigt Blausäure an[3]).

14. Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure, der freien Weinsteinsäure, des Weinsteins und der an alkalische Erde gebundenen Weinsteinsäure.

a) Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure.

Man setzt zu 100 ccm Wein in einem Becherglase 2 ccm Eisessig, 0,5 ccm einer 20-proz. Kaliumacetatlösung und 15 g gepulvertes reines Chlorkalium. Letzteres bringt man durch Umrühren nach Möglichkeit in Lösung und fügt dann 15 ccm Alkohol von 95 Maßprozent hinzu. Nachdem man durch starkes, etwa 1 Minute anhaltendes Reiben des Glasstabes an der Wand des Becherglases die Abscheidung des Weinsteines eingeleitet hat, läßt man die Mischung wenigstens 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und filtriert dann den krystallinischen Niederschlag ab. Hierzu bedient man sich eines Goochschen Platin- oder Porzellantiegels mit einer dünnen Asbestschicht, welche mit einem

---

[1]) Atti della R. Stazione Chimico-Agraria Sperimentale di Palermo; Rapporto dei lavori dal 1881 al Marzo 1884. Palermo 1886, 55.

[2]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895, 11, 513.

[3]) K. Windisch, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1901, 4, 817.

Platindrahtnetze von mindestens $^1/_2$ mm weiten Maschen bedeckt ist, oder einer mit Papierfilterstoff bedeckten Wittschen Porzellansiebplatte; in beiden Fällen wird die Flüssigkeit mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Zum Auswaschen des krystallinischen Niederschlags dient ein Gemisch von 15 g Chlorkalium, 20 ccm Alkohol von 95 Maßprozent und 100 ccm destilliertem Wasser. Das Becherglas wird etwa dreimal mit wenigen Kubikzentimetern dieser Lösung abgespült, wobei man jedesmal gut abtröpfeln läßt. Sodann werden Filter und Niederschlag durch etwa dreimaliges Abspülen und Aufgießen von wenigen Kubikzentimetern der Waschflüssigkeit ausgewaschen; von letzterer dürfen im ganzen nicht mehr als 20 ccm gebraucht werden. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird darauf mit siedendem, alkalifreiem, destilliertem Wasser in das Becherglas zurückgespült und die erhaltene, bis zum Kochen erhitzte Lösung in der Siedehitze mit $^1/_4$ Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauvioletten Lackmuspapier titriert.

Berechnung. Wurden bei der Titration a ccm $^1/_4$ Normal-Alkalilauge verbraucht, so sind enthalten:

$x = 0{,}0375\ (a + 0{,}6)$ Gramm Gesamtweinsteinsäure in 100 ccm Wein.

b) Bestimmung der freien Weinsteinsäure.

50 ccm eines gewöhnlichen ausgegorenen Weines, bezw. 25 ccm eines erhebliche Mengen Zucker enthaltenden Weines werden in der unter Nr. 4 (S. 605) vorgeschriebenen Weise in einer Platinschale verascht. Die Asche wird vorsichtig mit 20 ccm $^1/_4$ Normalsalzsäure versetzt und nach Zusatz von 20 ccm destilliertem Wasser über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die heiße Flüssigkeit wird mit $^1/_4$ Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauvioletten Lackmuspapier titriert.

Berechnung. Wurden a ccm Wein angewandt und bei der Titration b ccm $^1/_4$ Normal-Alkalilauge verbraucht, enthält ferner der Wein c Gramm Gesamtweinsteinsäure in 100 ccm (nach Nr. 14a bestimmt), so sind enthalten:

$x = c - \frac{3{,}75\ (20 - b)}{a}$ Gramm freie Weinsteinsäure in 100 ccm Wein.

c) Bestimmung des Weinsteins.

50 ccm eines gewöhnlichen, ausgegorenen Weines, bezw. 25 ccm eines erhebliche Mengen Zucker enthaltenden Weines werden in der unter Nr. 4 (S. 605) vorgeschriebenen Weise in einer Platinschale verascht. Die Asche wird mit heißem, destilliertem Wasser ausgelaugt, die Lösung durch ein kleines Filter filtriert und die Schale sowie das Filter mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Der wässerige

Aschenauszug wird vorsichtig mit 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure versetzt und über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die heiße Lösung wird mit $^1/_4$ Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauvioletten Lackmuspapier titriert.

Berechnung. Wurden d ccm Wein angewandt und bei der Titration e ccm $^1/_4$ Normal-Alkalilauge verbraucht, enthält ferner der Wein c Gramm Gesamtweinsteinsäure in 100 ccm (nach Nr. 14a bestimmt), so berechnet man zunächst den Wert von n aus nachstehender Formel:

$$n = 26{,}67\,c - \frac{100\ (20 - e)}{d}.$$

α) Ist n gleich Null oder negativ, so ist sämtliche Weinsteinsäure in der Form von Weinstein in dem Wein vorhanden; dann sind enthalten:

$x = 1{,}2533 \cdot c$ Gramm Weinstein in 100 ccm Wein.

β) Ist n positiv, so sind enthalten:

$$x = \frac{4{,}7\ (20 - e)}{d}$$ Gramm Weinstein in 100 ccm Wein.

d) Bestimmung der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure.

Die Menge der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure wird aus den bei der Bestimmung des Weinsteins (unter Nr. 14c) gefundenen Zahlen berechnet. Haben c, d und e dieselbe Bedeutung wie dort und ist

α) n gleich Null oder negativ gefunden worden, so ist an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure in dem Weine nicht enthalten.

β) Ist n positiv gefunden worden und freie Weinsteinsäure vorhanden, so sind

$$x = \frac{3{,}75\ (e - b)}{d}$$ Gramm an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure in 100 ccm Wein.

γ) Ist n positiv gefunden worden und freie Weinsteinsäure nicht vorhanden, so sind

$$x = c - \frac{3{,}75\ (20 - e)}{d}$$ Gramm an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure in 100 ccm Wein.

Bezüglich der den vorstehenden Formeln zugrunde liegenden Überlegungen muß auf die Spezialwerke über Weinanalyse[1]) verwiesen werden, da ihre Ableitung im einzelnen hier einen zu großen Raum in Anspruch nehmen würde.

---

[1]) Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896, Julius Springer. S. 129—132; W. Fresenius, Borgmanns Anleitung zur chemischen Analyse des Weins. Wiesbaden 1898, C. W. Kreidel. S. 39—45.

Es sei nur folgendes bemerkt: a) Zur Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure wird etwa vorhandene freie Weinsteinsäure durch Zusatz von Kaliumacetat in Weinstein übergeführt, dieser zum Auskrystallisieren gebracht, filtriert und titriert; der Faktor 0,6 in der Formel unter a) dient als Korrektion für die Löslichkeit des Weinsteins in der Waschflüssigkeit. b) Die freie Weinsteinsäure ist der Teil der Gesamtweinsteinsäure, der durch die Gesamtalkalität der Asche nicht zu sauren Salzen (Bitartraten) gebunden ist. c) Als Weinstein wird die Weinsteinsäuremenge berechnet, die der wasserlöslichen Alkalität entspricht, soweit die vorhandene Gesamtweinsteinsäure dazu ausreicht. d) Als an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure wird die Menge Weinsteinsäure in Rechnung gesetzt, die nach Abzug der freien Weinsteinsäure und des Weinsteins von der Gesamtweinsteinsäure übrig bleibt; sie entspricht der in Wasser unlöslichen Alkalität der Asche, sofern die Gesamtweinsteinsäure dazu ausreicht.

Das Verfahren rührt von A. Halenke und W. Möslinger[1]) her; die zahlreichen übrigen Verfahren zur Bestimmung der freien Weinsteinsäure und des Weinsteins sind ungenau.

15. Bestimmung der Schwefelsäure in Weißweinen.

Das unter Nr. 5 (S. 605) für Rotweine angegebene Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure gilt auch für Weißweine.

16. Bestimmung der schwefligen Säure.

Zur Bestimmung der schwefligen Säure bedient man sich folgender Vorrichtung. Ein Destillierkolben von 400 ccm Inhalt wird mit einem zweimal durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren in das Innere des Kolbens führen. Die erste Röhre reicht bis auf den Boden des Kolbens, die zweite nur bis in den Hals. Die letztere Röhre führt zu einem Liebigschen Kühler; an diesen schließt sich luftdicht mittels durchbohrten Stopfens eine kugelig aufgeblasene U-Röhre (sog. Peligotsche Röhre).

Man leitet durch das bis auf den Boden des Kolbens führende Rohr Kohlensäure, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist, bringt dann in die Peligotsche Röhre 50 ccm Jodlösung (erhalten durch Auflösen von 5 g reinem Jod und 7,5 g Jodkalium in Wasser zu 1 Liter), lüftet den Stopfen des Destillierkolbens und läßt 100 ccm Wein aus einer Pipette in den Kolben fließen, ohne das Einströmen der Kohlensäure zu unterbrechen. Nachdem noch 5 g sirupdicke Phosphorsäure zugegeben sind, erhitzt man den Wein vorsichtig und destilliert ihn, unter stetigem Durchleiten von Kohlensäure, zur Hälfte ab.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1894, **34**, 279.

Man bringt nunmehr die Jodlösung, die noch braun gefärbt sein muß, in ein Becherglas, spült die Peligotsche Röhre gut mit Wasser aus, setzt etwas Salzsäure zu, erhitzt das Ganze kurze Zeit und fällt die durch Oxydation der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Der Niederschlag von Baryumsulfat wird genau in der unter Nr. 5 vorgeschriebenen Weise weiter behandelt.

Berechnung. Wurden a Gramm Baryumsulfat gewogen, so sind:

$x = 0{,}2748 \cdot a$ Gramm schweflige Säure (SO_2) in 100 ccm Wein.

Anmerkung 1. Der Gesamtgehalt der Weine an schwefliger Säure kann auch nach dem folgenden Verfahren bestimmt werden. Man bringt in ein Kölbchen von ungefähr 200 ccm Inhalt 25 ccm Kalilauge, die etwa 56 g Kaliumhydrat im Liter enthält, und läßt 50 ccm Wein so zu der Lauge fließen, daß die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Kalilauge taucht. Nach mehrmaligem vorsichtigem Umschwenken läßt man die Mischung 15 Minuten stehen. Hierauf fügt man zu der alkalischen Flüssigkeit 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (erhalten durch Mischen von 1 Teil Schwefelsäure mit 3 Teilen Wasser) und einige ccm Stärkelösung und titriert die Flüssigkeit mit $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung; man läßt die Jodlösung hierbei rasch, aber vorsichtig so lange zutropfen, bis die blaue Farbe der Jodstärke nach 4- bis 5-maligem Umschwenken noch kurze Zeit anhält.

Berechnung der gesamten schwefligen Säure. Wurden auf 50 ccm Wein a ccm $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung verbraucht, so sind enthalten:

$x = 0{,}00128 \cdot a$ Gramm gesamte schweflige Säure (SO_2) in 100 ccm Wein.

Zufolge neuerer Erfahrungen ist ein Teil der schwefligen Säure im Weine an organische Bestandteile gebunden, ein anderer in freiem Zustande oder als Alkalibisulfit im Weine vorhanden. Die Bestimmung der freien schwefligen Säure geschieht nach folgendem Verfahren. Man leitet durch ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt 10 Minuten lang Kohlensäure, entnimmt dann aus der frisch entkorkten Flasche mit einer Pipette 50 ccm Wein und läßt diese in das mit Kohlensäure gefüllte Kölbchen fließen. Nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure wird die Flüssigkeit in der vorher beschriebenen Weise mit $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung titriert.

Der Unterschied der gesamten schwefligen Säure und der freien schwefligen Säure ergibt den Gehalt des Weines an schwefliger Säure, die an organische Weinbestandteile gebunden ist.

Anmerkung 2. Wurde der Gesamtgehalt an schwefliger Säure nach dem in der Anmerkung 1 beschriebenen Verfahren bestimmt, so ist dies anzugeben. Es ist wünschenswert, daß in jedem Falle die freie bezw. die an organische Bestandteile gebundene schweflige Säure bestimmt wird.

Die schweflige Säure kommt durch das Schwefeln der Fässer (und des Weines selbst) in den Wein. Sie bleibt beim Lagern nur zu einem sehr geringen Teile unverändert; ein Teil wird zu Schwefelsäure oxydiert, die größte Menge aber geht Verbindungen mit den in jedem Weine enthaltenen Aldehyden, in zuckerhaltigen Weinen auch mit Zucker ein, die durch Jod nicht mehr direkt oxydiert werden[1]).

17. Bestimmung des Saccharins.

Man verdampft 100 ccm Wein unter Zusatz von ausgewaschenem grobem Sand in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, versetzt den Rückstand mit 1—2 ccm einer 30-proz. Phosphorsäurelösung und zieht ihn unter beständigem Auflockern mit einer Mischung von gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther bei mäßiger Wärme aus. Man filtriert die Auszüge durch gereinigten Asbest in einen Kolben und fährt mit dem Ausziehen fort, bis man 200—250 ccm Filtrat erhalten hat. Hierauf destilliert man den größten Teil der Äther-Petroleumäthermischung im Wasserbade ab, führt die rückständige Lösung aus dem Kolben in eine Porzellanschale über, spült den Kolben mit Äther gut nach, verjagt dann Äther und Petroleumäther völlig und nimmt den Rückstand mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat auf. Man filtriert die Lösung in eine Platinschale, verdampft sie zur Trockne, mischt den Trockenrückstand mit der 4 bis 5-fachen Menge festem Natriumkarbonat und trägt dieses Gemisch allmählich in schmelzenden Kalisalpeter ein. Man löst die weiße Schmelze in Wasser, säuert sie vorsichtig (mit aufgelegtem Uhrglase) in einem Becherglase mit Salzsäure an und fällt die aus dem Saccharin entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum in der unter Nr. 5 vorgeschriebenen Weise.

Berechnung. Wurden bei der Verarbeitung von 100 ccm Wein a Gramm Baryumsulfat gewonnen, so sind enthalten:

$$x = 0{,}7857 \cdot a \text{ Gramm Saccharin in 400 ccm Wein.}$$

Der süß schmeckende Bestandteil der Handelssaccharinsorten ist das Benzoësäuresulfinid oder die Anhydroorthosulfaminbenzoësäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH.$$

Bevor man zur quantitativen Bestimmung des Saccharins schreitet, überzeugt man sich zunächst von der Anwesenheit des Saccharins in dem zu untersuchenden Weine. Zu dem Zwecke zieht man den Verdampfungsrückstand des Weines in der vorher angegebenen Weise mit der Äther-Petroleumäthermischung aus, verdampft das Äthergemisch und prüft den Rückstand auf Saccharin. Hierzu gibt es mehrere Verfahren:

1. Durch den Geschmack. Das Saccharin gibt sich durch seinen intensiv süßen Geschmack selbst in kleinen Mengen scharf zu erkennen. Der

[1]) Vergl. W. Kerp, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1904, 21, 141.

süße Geschmack ist aber kein sicherer Beweis für die Anwesenheit von Saccharin, da auch etwa vorhandenes Dulcin in gleicher Weise dem Weine entzogen wird.

2. Durch Überführen des Saccharins in Salizylsäure und Nachweisen der letzteren nach C. Schmitt und Pinette). Man versetzt den Rückstand mit Natronlauge, trocknet die Mischung auf dem Wasserbade ein und erhitzt den Rückstand $^1/_2$ Stunde im Öl- oder Luftbade auf 250° C.; durch das Erhitzen mit Natron wird das Saccharin in Salizylsäure übergeführt. Man löst den Rückstand in Wasser, säuert die Lösung mit Schwefelsäure an, schüttelt sie mit Äther aus, verdampft den Äther vollständig und prüft den Rückstand mit verdünnter Eisenchloridlösung auf Salizylsäure. Enthält der Wein selbst schon Salizylsäure, so ist das Verfahren nicht anwendbar. Bei Verwendung von Kali anstatt Natron entsteht aus dem Saccharin keine Salizylsäure.

Findet man nach dem offiziellen Verfahren nur sehr kleine Mengen Schwefelsäure, so dürfte noch nicht der Schluß auf die Gegenwart von Saccharin zulässig sein, da auch andere schwefelhaltige Extraktbestandteile unter Umständen in Spuren in den ätherischen Auszug übergehen können; hier ist nur der qualitative Nachweis des Saccharins maßgebend. Die Reagentien sind auf Schwefelsäure zu prüfen.

18. Nachweis der Salizylsäure.

50 ccm Wein werden mit 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther versetzt und mit der Vorsicht häufig umgeschüttelt, daß keine Emulsion entsteht, aber doch eine genügende Mischung der Flüssigkeiten stattfindet. Hierauf gießt man das Flüssigkeitsgemisch in einen Scheidetrichter, hebt die Äther-Petroleumätherschicht ab, filtriert sie durch ein trockenes Filter, verdunstet das Äthergemisch auf dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung. Eine rotviolette Färbung zeigt die Gegenwart von Salizylsäure an.

Entsteht dagegen eine schwarze oder dunkelbraune Färbung, so versetzt man die Mischung mit einem Tropfen Salzsäure, nimmt sie mit Wasser auf, schüttelt die Lösung mit Äther-Petroleumäther aus und verfährt mit dem Auszuge nach der oben gegebenen Vorschrift.

Über die quantitative Bestimmung der Salizylsäure vergl. die Abhandlungen von W. Fresenius und L. Grünhut[2]), sowie J. Messinger[3]).

19. Nachweis von arabischem Gummi und Dextrin.

Man versetzt 4 ccm Wein mit 10 ccm Alkohol von 96 Maßprozent. Entsteht hierbei nur eine geringe Trübung, welche sich in Flocken absetzt, so ist weder Gummi noch Dextrin anwesend. Entsteht dagegen ein klumpiger zäher Niederschlag, der zum Teil zu Boden fällt, zum

[1]) Repert. analyt. Chemie 1887, **7**, 437.
[2]) Zeitschr. analyt. Chemie 1899, **38**, 292.
[3]) Journ. prakt. Chemie [2], 1900, **61**, 287

Teil an den Wandungen des Gefäßes hängen bleibt, so muß der Wein nach dem folgenden Verfahren geprüft werden.

100 ccm Wein werden auf etwa 5 ccm eingedampft und unter Umrühren so lange mit Alkohol von 90 Maßprozent versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach 2 Stunden filtriert man den Niederschlag ab, löst ihn in 30 ccm Wasser und führt die Lösung in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt über. Man fügt 1 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 hinzu, verschließt das Kölbchen mit einem Stopfen, durch welchen ein 1 Meter langes, beiderseits offenes Rohr führt, und erhitzt das Gemisch 3 Stunden im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit einer Sodalösung alkalisch gemacht, auf ein bestimmtes Maß verdünnt und der entstandene Zucker mit Fehlingscher Lösung nach dem unter Nr. 10 (S. 609) beschriebenen Verfahren bestimmt. Der Zucker ist aus zugesetztem Dextrin oder arabischem Gummi gebildet worden; Weine ohne diese Zusätze geben, in der beschriebenen Weise behandelt, höchstens Spuren einer Zuckerreaktion.

Dextrin und Gummi unterscheiden sich dadurch, daß arabisches Gummi linksdrehend, Dextrin stark rechtsdrehend ist; arabisches Gummi wird durch Bleiessig aus seinen Lösungen gefällt, Dextrin nicht.

20. Bestimmung des Gerbstoffs.

a) Schätzung des Gerbstoffs.

In 100 ccm von Kohlensäure befreitem Weine werden die freien Säuren mit einer titrierten Alkalilösung bis auf 0,5 g in 100 ccm Wein abgestumpft, sofern die Bestimmung nach Nr. 6 (S. 606) einen höheren Betrag ergeben hat. Nach Zugabe von 1 ccm einer 40-proz. Natriumacetatlösung läßt man eine 10-proz. Eisenchloridlösung tropfenweise so lange hinzufließen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. 1 Tropfen der 10-proz. Eisenchloridlösung genügt zur Ausfällung von 0,05 g Gerbstoff.

b) Bestimmung des Gerbstoffgehaltes.

Die Bestimmung des Gerbstoffs kann nach einem der üblichen Verfahren erfolgen; das angewandte Verfahren ist in jedem Falle anzugeben.

Zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffs werden hauptsächlich folgende Verfahren angewandt.

1. Bestimmung des Gerbstoffs und des Farbstoffs nach dem Oxydationsverfahren von Neubauer-Löwenthal[1]). Zur Zeit das beste und empfehlenswerteste Verfahren; beschrieben unten S. 700 ff.

[1]) Annal. Önol. 1873, 2, 1; Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines, Berlin 1896, S. 165.

2. Kolorimetrische Bestimmung des Gerbstoffs nach M. Barth[1]).

In Abänderung eines älteren Verfahrens von Neßler und Barth[2]) empfahl Barth neuerdings ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Gerbstoffs. Als Urflüssigkeit dient eine Lösung von 0,05 g reinstem Tannin, 0,20 g Essigsäure und 6 g Alkohol in 100 ccm. Dann stellt man aus einem alkoholischen Traubenkernauszuge eine Flüssigkeit her, die 0,2 g Essigsäure in 100 ccm enthält und mit 10-proz. Eisenchloridlösung (5 Tropfen auf 10 ccm Flüssigkeit) eine gleich starke Färbung gibt wie die vorher genannte Tanninlösung. Diese Vergleichsflüssigkeit verdünnt man dann zur Herstellung von Vergleichstypen in der Weise, daß die Flüssigkeiten stets 0,2 g Essigsäure in 100 ccm enthalten. Der zu untersuchende Wein wird mit Lauge abgestumpft, bis sein Säuregehalt nur noch 0,2 g in 100 ccm beträgt. Ist der Gerbstoffgehalt des Weines größer als 0,05 g in 100 ccm, so ist der Wein soweit zu verdünnen; der Säuregehalt muß bei starker Verdünnung des Weines, wenn nötig, durch Essigsäurezusatz bis auf 0,2 g in 100 ccm wieder erhöht werden. Zur Ausführung der kolorimetrischen Bestimmung dienen besondere Röhrchen (von C. Desaga in Heidelberg zu beziehen).

21. Bestimmung des Chlors[3]).

50 ccm Wein werden alkalisch gemacht und verascht; in der Asche wird das Chlor gewichtsanalytisch als Chlorsilber bestimmt.

22. Bestimmung der Phosphorsäure[3]).

50 ccm Wein werden in einer Platinschale mit 0,5 bis 1 g eines Gemisches von 1 Teil Salpeter und 3 Teilen Soda versetzt und verdampft. Der Rückstand wird verkohlt, die Kohle mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, der Auszug abfiltriert, die Kohle wiederholt ausgewaschen und schließlich samt dem Filter verascht. In der Asche wird die Phosphorsäure mit Molybdänlösung gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen (vergl. Bd. II S. 395 ff.).

Süßweine, deren direkte Veraschung mit Soda und Salpeter unbequem ist, können nach einem Vorschlage von W. Fresenius[4]) auch mit einer Spur reiner Weinhefe geimpft und vergoren werden; die vergorene Flüssigkeit wird mit dem Bodensatze eingedampft und mit Soda und Salpeter verascht.

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahr.- und Genußm. 1899, 2, 115.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1893, 22, 515; Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines, Berlin 1896, S. 170.

[3]) Den Wortlaut der amtlichen Anweisung siehe in: Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines, Berlin 1896, S. 148 (Chlor) und 149 (Phosphorsäure). Man vergl. auch bezüglich der Ausführung der Phosphorsäurebestimmung Rudolf Woy, Chem.-Ztg. 1897, 21, 471; 1901, 25, 292; Zsch. öffentl. Chem. 1901, 7, 415; A. Sartori, Chem.-Ztg. 1901, 25, 263.

[4]) Zsch. f. analyt. Chemie 1889, 28, 67.

Wiederholt ist vorgeschlagen worden[1]), die organischen Bestandteile der Süßweine durch Kochen mit Salpetersäure oder mit Salpetersäure und Schwefelsäure zu zerstören und alsdann ohne Veraschung die Phosphorsäure zu bestimmen. Die Ansichten über diese Verfahren sind noch sehr geteilt[2]). Auch die bei der Untersuchung der Düngemittel übliche Ammoncitrat- bezw. Zitronensäuremethode (Bd. II S. 399, 403, 407) ist für die Bestimmung der Phosphorsäure im Wein vorgeschlagen worden.

23. Nachweis der Salpetersäure.

1. In Weifsweinen.

a) 10 ccm Wein werden entgeistet, mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Einige Tropfen des Filtrats läßt man in ein Porzellanschälchen, in welchem einige Körnchen Diphenylamin mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen worden sind, so einfließen, daß sich die beiden Flüssigkeiten nebeneinander lagern. Tritt an der Berührungsfläche eine blaue Färbung auf, so ist Salpetersäure in dem Weine enthalten (vergl. auch Bd. I S. 787).

b) Zum Nachweis kleinerer Mengen von Salpetersäure, welche bei der Prüfung nach a) nicht mehr erkannt werden, verdampft man 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup und fügt nach dem Erkalten so lange absoluten Alkohol zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Man filtriert den Niederschlag ab, verdampft das Filtrat, bis der Alkohol vollständig verjagt ist, versetzt den Rückstand mit Wasser und Tierkohle, verdampft das Gemisch auf etwa 10 ccm, filtriert dasselbe und prüft das Filtrat nach a).

2. In Rotweinen.

100 ccm Rotwein versetzt man mit 6 ccm Bleiessig und filtriert; zum Filtrate gibt man 4 ccm einer konzentrierten Lösung von Magnesiumsulfat und etwas Tierkohle. Man filtriert nach einigem Stehen und prüft das Filtrat nach Nr. 23 unter 1a). Entsteht hierbei keine Blaufärbung, so behandelt man das Filtrat nach der unter 1b) gegebenen Vorschrift.

Anmerkung. Alle zur Verwendung gelangenden Stoffe, auch das Wasser und die Tierkohle, müssen zuvor auf Salpetersäure geprüft werden; Salpetersäure enthaltende Stoffe dürfen nicht angewendet werden.

[1]) Ed. Lászlo, Chem.-Ztg. 1894, **18**, 1771; Zsch. angew. Chemie 1897, 177; R. Wirth, Chem.-Ztg. 1895, **19**, 1786; F. Glaser und K. Mühle, Chem.-Ztg. 1896, **20**, 723; W. Thörner und R. Uster, Forschungsber. über Lebensmittel 1897, **4**, 55; F. Glaser, Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1898, **1**, 553.

[2]) E. von Raumer, Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1898, **1**, 51 u. 623; W. Fresenius, Zsch. f. analyt. Chemie 1898, **37**, 223; Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1898, **1**, 766; C. Amthor, Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1898, **1**, 815.

Auf Moste und zuckerhaltige Weine ist dieses Verfahren nicht anwendbar. Aus diesen fällt Hermann Kaserer[1]) den Zucker mit Kalk und Alkohol (ähnlich wie bei der Glyzerinbestimmung in süßen Weinen) und prüft das Filtrat.

24. und 25. Nachweis von Baryum und Strontium.

100 ccm Wein werden eingedampft und in der unter Nr. 4 (S. 605) angegebenen Weise verascht. Die Asche nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert die Lösung und verdampft das Filtrat zur Trockne. Das trockne Salzgemenge wird spektroskopisch auf Baryum und Strontium geprüft. Ist durch die spektroskopische Prüfung das Vorhandensein von Baryum oder Strontium festgestellt, so ist die quantitative Bestimmung derselben auszuführen.

26. Bestimmung des Kupfers.

Das Kupfer wird in $^1/_2$ bis 1 Liter Wein elektrolytisch bestimmt. Das auf der Platinelektrode abgeschiedene Metall ist nach dem Wägen in Salpetersäure zu lösen und in üblicher Weise auf Kupfer zu prüfen.

Ein Verfahren zur elektrolytischen Bestimmung von kleinen Mengen Kupfer im Weine wurde von Th. Frühauf und J. Ursic[2]) beschrieben. Zur Bestimmung größerer Kupfermengen verascht man den Wein und ermittelt das Kupfer in der Asche.

b) Untersuchungsverfahren, für welche der Bundesrat keine Vorschriften erlassen hat.

27. Nachweis fremder Farbstoffe in Weißweinen.

a) Nachweis von Karamel.

P. Carles[3]) versetzt den Weißwein mit Eiweißlösung und filtriert; bei Abwesenheit von Karamel ist das Filtrat wesentlich heller gefärbt als der ursprüngliche Wein, da der natürliche Farbstoff der Weißweine durch Eiweiß gefällt wird. Karamel wird dagegen durch Eiweiß nicht gefällt, so daß eine merkbare Entfärbung des Weines durch Eiweiß nicht eintritt. Nach dem Verfahren von C. Amthor[4]) wird Karamel durch

---

[1]) Zsch. landw. Versuchswesen Österreich 1903, 6, 197.

[2]) K. Portele, Bericht über die gelegentlich des III. österreich. Weinbau-Kongresses in Bozen 1886 stattgehabte Versammlung österreich. Önochemiker. Bozen 1887, S. 66.

[3]) Journ. pharm. chim. [3], 1875, 22, 127.

[4]) Zsch. f. analyt. Chemie 1885, 24, 30.

Paraldehyd gefällt; die wäßrige Lösung des Niederschlages gibt mit Phenylhydrazinchlorhydrat einen rotbraunen amorphen Niederschlag.

b) Nachweis von Teerfarbstoffen.

Der Nachweis von Teerfarbstoffen in Weißwein erfolgt nach denselben Verfahren wie in Rotweinen; dabei ist hauptsächlich auf braune und gelbe (auch Nitro-) Farbstoffe Rücksicht zu nehmen. A. J. da Cruz Magalhaês[1]) wies darauf hin, daß Karamel ähnliche Reaktionen gebe wie Teerfarbstoffe (Löslichkeit in Amylalkohol u. s. w.); nach A. d'Agniar und W. da Silva[2]) lassen sich beide aber doch leicht unterscheiden.

28. Bestimmung der Bernsteinsäure.

Über die älteren Verfahren zur Bestimmung der Bernsteinsäure vergl. die Weinanalyse des Verfassers[3]); keines von ihnen hat sich bewährt. Auch ein neueres Verfahren von J. Laborde und L. Moreau[4]) macht einen wenig vertrauenerweckenden Eindruck. Dagegen verdient das folgende Verfahren von Rudolf Kunz[5]) Beachtung, wenngleich es sehr umständlich ist. Dasselbe beruht auf der Unlöslichkeit des bernsteinsauren Baryums in starkem Alkohol und auf der schweren Oxydation der Bernsteinsäure durch Kaliumpermanganat. 150 ccm Wein werden auf dem Wasserbade auf etwa 100 ccm eingedampft und nach dem Erkalten mit 4 g (bei Rotweinen 5 g) gepulvertem Baryt versetzt. Nach Zusatz von 3 ccm Chlorbaryumlösung (1 : 9) bringt man die Flüssigkeit samt dem Niederschlag in einen 150 ccm-Meßkolben, füllt zur Marke auf und filtriert. 100 ccm Filtrat werden in einem Glaskolben am Rückflußkühler 10 Minuten lang erhitzt, wobei die Flüssigkeit zuerst stark aufschäumt; nach dem Erkalten leitet man Kohlensäure ein, bringt den Kolbeninhalt in eine Porzellanschale und dampft auf dem Wasserbade zum Sirup ein. Man nimmt den Rückstand mit 20 ccm Wasser auf, setzt unter Umrühren 80 ccm Alkohol von 95 Volumprozent hinzu, filtriert nach 1—2-stündigem Stehen den Niederschlag mit einer Saugpumpe ab, wäscht ihn mit Alkohol gut aus, spritzt ihn mit wenig heißem Wasser in die Schale zurück, rührt ihn mit etwa 50 ccm Wasser an, gibt 15 ccm Schwefelsäure (1 : 4) hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade. In die heiße Lösung läßt man 5 proz. Kaliumpermanganatlösung einfließen, bis

[1]) Compt. rend. 1896, **123**, 896.

[2]) Ebendort 1897, **124**, 408.

[3]) Karl Windisch, Die chem. Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896. S. 191.

[4]) Annal. Institut Pasteur 1899, **13**, 657.

[5]) Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, **6**, 721.

die Flüssigkeit dunkelrot gefärbt ist und die Rotfärbung auch bei weiterem 3—5 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade und öfterem Umrühren anhält. Das überschüssige Kaliumpermanganat beseitigt man durch Zusatz von Eisenvitriol, dampft die Flüssigkeit samt dem entstandenen Braunstein auf etwa 50 ccm ein, bringt das Ganze in einen Schacherlschen Extraktionsapparat (Fig. 92) von etwa 100 ccm Inhalt und zieht die Flüssigkeit mit reinem, alkoholfreiem Äther aus. Nach 14 bis 16-stündiger Extraktion destilliert man den Äther ab, löst den Rückstand in wenig heißem Wasser, filtriert nach dem Erkalten durch ein kleines Filter in eine Platinschale, verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in heißem Wasser und titriert ihn mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und Phenolphtalein. Da gleichzeitig mit der Bernsteinsäure Spuren von Schwefelsäure in das Extrakt übergehen, der Rückstand auch noch Essigsäure enthalten kann, so wird die eigentliche Bernsteinsäurebestimmung mittels Silbernitrat ausgeführt. Man versetzt die genau titrierte Lösung mit 20—25 ccm $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung, bringt alles in ein 100-ccm Kölbchen, füllt zur Marke auf, schüttelt um, filtriert und titriert das überschüssige Silbernitrat in salpetersaurer Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammoniumlösung und Eisenalaun zurück. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung = 0,0059 g Bernsteinsäure.

29. Bestimmung der Milchsäure.

Seitdem man erkannt hat, daß die Milchsäure ein wesentlicher Bestandteil der Weine ist und daß in älteren Weinen oft die Hauptmenge der Säuren aus Milchsäure besteht, hat die Bestimmung dieser Säure eine große Bedeutung gewonnen[1]). Gleichzeitig mit dieser Erkenntnis sind mehrere Verfahren der Milchsäurebestimmung ausgearbeitet worden. Da zur Zeit noch nicht mit Sicherheit feststeht, welchem der drei am meisten angewandten Verfahren der Vorzug gebührt, so mögen sie sämtlich hier aufgenommen werden. Sämtliche Verfahren beruhen auf der Löslichkeit des milchsauren Baryums in starkem Alkohol.

a) Verfahren von R. Kunz[2]).

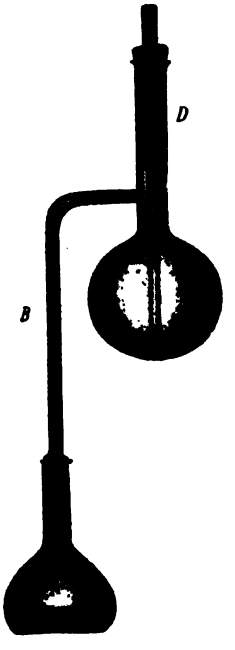
200 ccm Wein werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit gepulvertem Barythydrat bis zur alkalischen Reaktion versetzt und auf etwa $^2/_3$ des ursprünglichen Volumens eingedampft. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit samt dem Niederschlag in das 200 ccm-

[1]) R. Kunz, Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1901, **4**, 673; W. Möslinger, Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1901, **4**, 1120; Zsch. öffentl. Chemie 1903, **9**, 371; W. Seifert, Zsch. landw. Versuchswesen Österreich 1901, **4**, 980; 1903, **6**, 567.

[2]) Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1901, **4**, 673.

Kölbchen zurückgespült und nach kräftigem Durchschütteln filtriert. 150 ccm Filtrat werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur dünnen Sirupkonsistenz eingedampft; während des Eindampfens führt man das Baryumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure in Baryumkarbonat über. Dem Abdampfrückstand setzt man verdünnte Schwefelsäure im Überschuß zu, spült die Flüssigkeit samt Niederschlag in einen Schacherlschen Extraktionsapparat (Fig. 92) und extrahiert 18 Stunden mit Äther. Zu dem ätherischen Auszug gibt man etwa 30 ccm Wasser und verdampft den Äther unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade. Dann treibt man aus der wäßrigen Lösung durch Einleiten von Wasserdampf die gesamten flüchtigen Säuren aus (bis zur neutralen Reaktion des Destillats), spült den Destillationsrückstand in eine Porzellanschale, setzt einen Tropfen Phenolphtaleinlösung und gepulverten Baryt bis zur Rotfärbung hinzu. Nach 15 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei die alkalische Reaktion bestehen bleiben muß, leitet man Kohlensäure ein, engt die Flüssigkeit auf 10 ccm ein, bringt sie mit 40 ccm Wasser in ein 150 ccm-Kölbchen und füllt unter Umschwenken mit 95 volumproz. Alkohol bis zur Marke auf. Nach kräftigem Umschwenken wird sogleich filtriert. Aus 100 ccm Filtrat verdampft man den Alkohol, bringt den Rückstand in ein Becherglas, säuert ihn schwach mit Salzsäure an und fällt das Baryum in der Hitze mit Natriumsulfat. Da in der Lösung nur milchsaurer Baryt vorhanden ist, kann man aus dem Baryumgehalt die Milchsäure berechnen. 1 g schwefelsaurer Baryt = 0,7714 g Milchsäure.

Fig. 92.



b) Verfahren von W. Möslinger[1] *(Chlorbaryumverfahren).*

Aus 50 oder 100 ccm Wein werden mittels Wasserdampf die flüchtigen Säuren abdestilliert. Der Rückstand wird in einer Porzellanschale mit Barytwasser bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmuspapier abgesättigt. Nach Zusatz von 5—10 ccm einer 10-proz. Chlorbaryumlösung (zur Überführung der organischsauren Salze in Baryumsalze) dampft man auf etwa 25 ccm ein, stellt durch Barytzusatz die Neu-

[1]) Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1901, 4, 1120.

tralität wieder her, fügt langsam unter Umrühren reinen Alkohol von 95 Volumprozent hinzu, bis die Flüssigkeit 70—80 ccm beträgt, führt den Inhalt der Porzellanschale unter Nachspülen mit Alkohol in ein 100 ccm-Kölbchen über, füllt mit Alkohol bis zur Marke auf und filtriert durch ein Faltenfilter, wobei der Trichter bedeckt wird. Man verdampft 80 ccm oder mehr des Filtrates unter Zusatz von etwas Wasser in einer Platinschale, verkohlt den Rückstand vorsichtig und bestimmt, ohne die Asche weiß zu brennen, die Alkalität der Asche in bekannter Weise (vergl. Bestimmung der freien Weinsteinsäure S. 619) mit $^1/_2$ N.-Salzsäure. Die Alkalität der Asche wird in ccm N.-Kali auf 100 ccm Wein umgerechnet; jedem ccm dieser Aschenalkalität entsprechen 0,09 g Milchsäure.

c) *Verfahren von W. Möslinger*[1]) (*saures Verfahren*).

Man destilliert aus 50 bezw. 100 ccm Wein die flüchtigen Säuren durch Einleiten von Wasserdampf ab, gibt zu dem Rückstande in einer Porzellanschale 0,2 bezw. 0,4 g Weinsäure und verdampft bis auf einige ccm. Zur Abscheidung der Mineralstoffe (in der Form von Tartraten u. s. w.) gießt man den Rückstand in einen mit einem Glasstopfen versehenen 50 ccm-Zylinder, spült mit wenig Wasser nach, bis das Volumen der wässerigen Flüssigkeit etwa 5 ccm beträgt, und darauf weiter mit kleinen Mengen Alkohol von 95 Vol.-Proz., immer unter Umschütteln, bis die Flüssigkeit 30 ccm beträgt; alsdann fügt man zweimal je 10 ccm Äther hinzu, indem man jedesmal kräftig schüttelt. Man läßt absitzen, bis die Flüssigkeit völlig klar geworden ist, gießt sie in eine Porzellanschale und spült den unlöslichen Bodensatz mit Alkohol-Äther nach. Man setzt Wasser hinzu, verjagt Alkohol und Äther auf dem Wasserbade, neutralisiert mit Barytwasser und verfährt weiter wie unter b), jedoch mit Weglassen des Chlorbaryumzusatzes.

Möslinger gibt in der Regel dem dritten Verfahren den Vorzug: der Verfasser hat mit dem zweiten Verfahren die günstigsten Erfahrungen gemacht. A. Partheil[2]) sowie L. Sostegni und O. Prandi[3]) haben das Kunzsche Verfahren hinsichtlich des Extraktionsapparates verändert. A. Partheil[4]) destilliert die Milchsäure mit überhitztem Wasserdampf über, zerlegt sie durch konzentrierte Schwefelsäure zu Kohlenoxyd und mißt dieses.

[1]) Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1901, **4**, 1120.

[2]) Ebendort 1901, **4**, 1172.

[3]) Staz. speriment. agr. ital. 1903, **36**, 410.

[4]) Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1902, **5**, 1053; Arch. Pharm. 1903, **241**, 412.

30. Bestimmung der Äpfelsäure[1]).

a) Verfahren von A. Hilger und H. Ley[2]).

100 ccm Wein werden auf dem Wasserbade auf $^1/_3$ eingedampft, mit Bleiessig bis zur alkalischen Reaktion versetzt, der Niederschlag, der die ganze Äpfelsäure enthält, wird abfiltriert, vier- bis fünfmal mit kaltem Wasser ausgewaschen und in wenig siedender, verdünnter Essigsäure oder Salpetersäure gelöst. Man versetzt die Lösung in der Siedehitze mit Natriumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion, leitet 10 Minuten lang durch die heiße Flüssigkeit einen Kohlensäurestrom, filtriert das basische Bleikarbonat ab, verdampft das Filtrat auf mindestens 100 ccm und neutralisiert mit Salzzäure. Die Flüssigkeit wird in einem Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt mit 10 ccm einer 5-proz. Palladiumchloridlösung versetzt und 10 Minuten im Sieden erhalten. Unter lebhafter Kohlensäureentwickelung wird das Palladiumchlorid durch die Äpfelsäure zu metallischem Palladium reduziert. Nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung macht man die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach sauer und setzt das Erhitzen auf dem Wasserbade fort, bis sich das Palladium zusammenballt und zu Boden setzt. Es wird durch ein Allihnsches Asbestfilter (ähnlich wie das Kupferoxydul bei der Zuckerbestimmung) filtriert, ausgewaschen, im Kohlensäurestrom erhitzt und gewogen. Rotweine werden zuerst mit Tierkohle entfärbt. 1 g Äpfelsäure reduziert 0,294 g Palladium.

b) Verfahren von R. Kunz[3]).

Das Verfahren beruht auf der quantitativen Überführbarkeit der Äpfelsäure in Fumarsäure durch Natronhydrat bei 120—130° C. Man versetzt den aus 50 oder 100 ccm Wein durch Baryt- und Alkoholzusatz erhaltenen Niederschlag, der die organischen Säuren des Weines enthält, in einer Schale mit 10 ccm Sodalösung (1 : 9) und 10 ccm Natronlösung (1 : 9). Nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade erhitzt man die Schale mit dem Rückstand in einem Trockenkasten 3 Stunden auf 120—130° C. Das Gemenge wird dann in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaktion versetzt, in einem Kölbchen auf 150 ccm aufgefüllt und filtriert. 100 ccm Filtrat werden mit Salzsäure angesäuert und in einem Schacherlschen

---

[1]) Bezüglich der älteren Verfahren zur Bestimmung der Äpfelsäure, die sich aber nicht bewährt haben, vergl. Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896, S. 182.

[2]) Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1899, **2**, 795; 1901, **4**, 49.

[3]) Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, **6**, 728.

Extraktionsapparat (s. S. 631) mit Äther extrahiert. Man erhält auf diese Weise Fumarsäure und Bernsteinsäure, die man zusammen durch Titrieren bestimmt. Dann zerstört man die Fumarsäure durch Kochen mit Kaliumpermanganat und bestimmt die Bernsteinsäure (vergl. S. 629). Die Differenz ergibt die Fumarsäure, aus der die Äpfelsäure berechnet wird.

31. Nachweis und Bestimmung der Zitronensäure.

Die Verfahren zur Bestimmung der Zitronensäure[1]) sind noch sehr mangelhaft, wie noch neuerdings O. von Spindler[2]) nachgewiesen hat. Dagegen ist der qualitative Nachweis der Zitronensäure, der für die Weinanalyse von Bedeutung ist, in letzter Zeit sehr eingehend und mit gutem Ergebnis bearbeitet worden[3]). Folgende Verfahren können empfohlen werden.

a) Nachweis der Zitronensäure nach J. Schindler[4]).

50 ccm Wein werden mit Ammoniak ganz schwach alkalisch gemacht und mit einer Lösung von Chlorbaryum oder Baryumacetat versetzt; bei alkoholarmen Weinen bringt man zuvor den Alkoholgehalt auf 12—15 Vol.-Proz. Man läßt 4—6 Stunden oder besser über Nacht stehen, gießt dann die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit, die die Hauptmenge der Äpfelsäure in der Form des Barytsalzes enthält, ab und bringt den Rest auf ein kleines Filter, wo man den Niederschlag ohne Nachwaschen gut abtropfen läßt. Man durchstößt das Filter und spült den Niederschlag, der die Zitronensäure als Barytsalz enthält, mit höchstens 15 ccm Wasser in das Becherglas zurück. Man erhitzt zum Sieden und zerlegt die Barytsalze durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (1 : 10). Man filtriert die Flüssigkeit in ein Probierröhrchen, gibt zu dem Filtrate 1—2 ccm Bleiessig und gleichviel gesättigte Bleiacetatlösung, erhitzt zum Sieden und filtriert heiß. Zeigt das Filtrat nach dem Erkalten eine milchige Trübung (von zitronen-

---

[1]) Vergl. Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896, S. 195.

[2]) Chem.-Ztg. 1903, **27**, 1263.

[3]) W. Möslinger, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1899, **2**, 105; R. Kunz, Ebendort 1899, **2**, 692; G. Paris, Ebendort 1901, **4**, 160; M. Spica, Gazz. chim. ital. 1901, **31**, II, 61; W. Seifert, Bericht der K. K. Versuchsstation für Obst- und Weinbau in Klosterneuburg 1901, S. 3; Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1902, **5**, 1180.

[4]) Josef Schindler, Zeitschr. landw. Versuchswesen Österreich 1902, **5**, 1053; A. Devarda, Ebendort 1904, **7**, 6; Bernhard Merk, Pharm. Ztg. 1904, **48**, 894.

saurem Blei), so ist Zitronensäure vorhanden. Bei längerem Stehen kann sich Bleitartrat in sandiger (nicht milchiger) Form abscheiden. In diesem Falle erhitzt man nochmals zum Sieden, filtriert heiß und kühlt das Filtrat ab; Auftreten einer milchigen Trübung zeigt mit Sicherheit Zitronensäure an. Zur Bestätigung des Befundes stellt man das Kalksalz der Zitronensäure her und prüft dieses mikroskopisch. Man filtriert zu dem Zwecke den Niederschlag von Bleicitrat ab, wäscht ihn mit verdünntem Alkohol aus, spült ihn mit wenig Wasser vom Filter, fällt das Blei mit Schwefelwasserstoff, filtriert das Schwefelblei ab, übersättigt das Filtrat mit Ammoniak, engt auf dem Wasserbad ein, spült den Rückstand in ein Uhrglas, gibt etwas Chlorcalcium hinzu und läßt bei schwacher Wärme völlig eintrocknen. Man löst mit einigen Tropfen Wasser die Krystalle von Chlorammonium und Chlorcalcium auf und prüft den krystallinischen Rückstand mikroskopisch. Das Calciumcitrat bildet schön ausgebildete wetzsteinförmige Einzelkrystalle oder sternförmige Aggregate, das Calciumtartrat prismatische Krystalle des rhombischen Systems.

b) Nachweis der Zitronensäure nach A. Devarda[1]).

50 ccm des entgeisteten und auf das ursprüngliche Volumen wieder aufgefüllten Weines werden mit 2 ccm, bei extrakt- und gerbstoffreichen roten Verschnittweinen mit 4 ccm einer 10-proz. Äpfelsäurelösung versetzt und mit 1 g bezw. bei Verschnittweinen mit $1\frac{1}{2}$—2 g gelbem Quecksilberoxyd 1 Minute geschüttelt und sofort klar filtriert. 40 ccm Filtrat werden in einem Glaszylinder mit 6 ccm Alkohol von 95 Vol.-Proz. und 2 ccm Quecksilbernitratlösung (Bereitung siehe unten) versetzt, geschüttelt und einige Minuten in Wasser von 10—15° C. gestellt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und nach vollständigem Ablaufen der Flüssigkeit auf dem Filter mit 15 ccm verdünnter Essigsäure (20 ccm Eisessig mit Wasser auf 300 ccm verdünnt) versetzt. Ohne Umrühren des Niederschlags läßt man die Flüssigkeit ganz in ein Probierröhrchen abtropfen und schüttelt durch. 10 ccm Filtrat werden in einem Probierröhrchen mit 1,5 ccm Bleiacetatlösung (bestehend aus einer Mischung von 4 Volumen kaltgesättigter Bleiacetatlösung und 1 Volum Eisessig) versetzt, zum Sieden erhitzt und schnell filtriert. Das Filtrat wird langsam auf Zimmertemperatur, zuletzt auf 10—12° C. abgekühlt. Bei Gegenwart von Zitronensäure im Wein entsteht eine milchige Trübung, die sich schwer klärt. Anderenfalls bleibt die Flüssigkeit klar, höchstens setzt sich nach einiger Zeit ein geringer, auch in der Wärme unlöslicher krystallinischer Niederschlag von Bleitartrat ab, der sogleich zu Boden

[1]) Zeitschr. landw. Versuchswesen Österreich 1904, 7, 6.

fällt, so daß die Flüssigkeit klar bleibt. — Bereitung der Quecksilbernitratlösung: Man versetzt 16 g salpetersaures Quecksilberoxyd in einem 100 ccm-Kölbchen mit 2 ccm Eisessig, löst allmählich in Wasser und füllt zur Marke auf.

32. Bestimmung der flüchtigen Ester des Weines.

Der Wein wird zu $^3/_4$ abdestilliert, das Destillat mit $^1/_{10}$ N.-Alkali genau neutralisiert, alsdann mit neutralem Alkohol und einer weiteren, gemessenen Menge $^1/_{10}$ N.-Alkali versetzt und 10 Minuten am Rückflußkühler erhitzt. Dann übersättigt man mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure und titriert diese zurück. Die flüchtigen Ester werden als Essigäther berechnet.

33. Bestimmung einzelner Fettsäuren, der Ester dieser Säuren und des Fuselöls.

Die Bestimmung kann nach dem Verfahren von K. Windisch[1]) erfolgen, das an der unten angegebenen Stelle näher beschrieben ist.

34. Nachweis und Bestimmung des Aldehyds[2]).

Von 50 ccm Wein werden 20 ccm abdestilliert. Man prüft das Destillat mit alkalischer Kalium-Quecksilberjodidlösung, m-Phenylendiaminchlorhydrat, fuchsinschwefliger Säure und ammoniakalischer Silberlösung.

Über die Bestimmung des Aldehyds vergl. die Arbeiten von E. Rieter[3]) und M. Ripper[4]).

35. Bestimmung der Dextrose und der Lävulose in Mosten und Süßweinen.

1. Berechnung der Dextrose und der Lävulose aus den Ergebnissen der Polarisation und der Zuckerbestimmung[5]).

---

[1]) Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung der Weine. Berlin 1896, S. 204—214.

[2]) Ebendort S. 214.

[3]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1898, **36**, 41.

[4]) Zeitschr. landw. Versuchswesen Österreich 1903, **6**, 26.

[5]) C. Neubauer, Ber. deutsch. chem. Gesellschaft 1877, **10**, 827; J. König u. M. Karsch, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1895, **34**, 1; A. Halenke u. W. Möslinger, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1895, **34**, 263. Vergl. auch oben S. 558 ff.

Enthält der Wein s Gramm reduzierenden Zucker in 100 ccm und ist seine Polarisation im 200 mm langen Rohr bei 15° C. in Winkelgraden gleich α, so ist der Gehalt des Weines

$$\text{an Lävulose: } L = \frac{0{,}525\,s + \alpha}{1{,}48}$$

$$\text{an Dextrose: } D = s - L.$$

Die Drehung α ist hierin mit dem zugehörigen Vorzeichen einzusetzen. In den vorstehenden Formeln ist das spezifische Drehungsvermögen der Dextrose zu + 52,5°, der Lävulose zu — 95,5° bei 15° C. angenommen. Das Verfahren liefert nur dann befriedigende Ergebnisse, wenn keine der beiden Zuckerarten allzusehr überwiegt. Bei Gegenwart anderer optisch wirksamer Substanzen, Dextrin, Gummi u. s. w., im Wein ist es nicht anwendbar.

2. Bestimmung der Dextrose und der Lävulose durch maßanalytische Bestimmung des gesamten reduzierenden Zuckers mit Fehlingscher und mit Sachssescher Lösung[1]).

Man verdünnt den Süßwein bezw. Most mit Wasser soweit, daß die verdünnte Flüssigkeit nahezu 1 g reduzierenden Zucker in 100 ccm enthält, entfernt den Alkohol und gegebenenfalls den Gerb- und Farbstoff und bestimmt den Zuckergehalt eines bestimmten Volumens der verdünnten Flüssigkeit, z. B. 50 ccm, maßanalytisch mit den beiden Lösungen.

Wurden dabei f ccm Fehlingscher und s ccm Sachssescher Lösung verbraucht, so sind enthalten:

$D = (0{,}01257 \cdot f - 0{,}00543 \cdot s)$ Gramm Dextrose in der angewandten Menge des verdünnten Weines,

$L = (0{,}00585 \cdot s - 0{,}00845 \cdot f)$ Gramm Lävulose in der angewandten Menge des verdünnten Weines.

Aus diesen Zahlen berechnet man dann unter Berücksichtigung der Verdünnung die Gramme Dextrose und Lävulose in 100 ccm Wein. Die Gegenwart von Rohrzucker, unreinem Stärkezucker und Dextrin ist bei diesem Verfahren, dessen sich J. König und W. Karsch[2]) sowie andere[3]) mit gutem Erfolge bedienten, ohne Einfluß.

3. Bestimmung der Dextrose und Lävulose nach Kjeldahl[4]).

Kjeldahl bestimmt das Reduktionsvermögen des Gesamtzuckers unter Verwendung verschiedener Mengen Fehlingscher Lösung (15,

---

[1]) Fr. Soxhlet, Journ. prakt. Chemie [2]. 1880, **21**, 227.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1895, **34**, 1.

[3]) J. König, Chem.-Ztg. 1895, **19**, 999; M. Barth, Forschungsber. über Lebensm. 1896, **3**, 20; Chem.-Ztg. 1897, **21**, 637.

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1896, **35**, 344 u. 346.

30, 50 ccm); dazu sind besondere von Kjeldahl berechnete Tabellen notwendig. Das Verfahren ist teils mit guten, teils mit weniger guten Erfahrungen auch auf die Bestimmung von Dextrose und Lävulose in Süßweinen angewandt worden[1]). R. Woy[2]) kombinierte das neue Kjeldahlsche Verfahren mit der Polarisation in ähnlicher Weise wie Neubauer (siehe unter 1).

36. Nachweis und Bestimmung des Mannits.

Verfahren zum Nachweise und zur Bestimmung des Mannits sind von U. Gayon und E. Dubourg, Ségou und P. Carles angegeben worden[3]).

37. Nachweis von Lakritzensaft.

Ein von G. Morpurgo[4]) angegebenes Verfahren beruht auf dem Nachweis des in dem Lakritzensaft enthaltenen Glycyrrhizins.

38. Nachweis des Dulcins.

Das Dulcin, ähnlich wie das Saccharin ein künstlicher Süßstoff, ist Para-Phenetolkarbamid $CO<\begin{matrix}NH-C_6H_4-O-C_2H_5\\NH_2\end{matrix}$.

Zum Nachweise des Dulcins im Weine versetzt man nach G. Morpurgo[5]) $^1/_2$ Liter Wein mit 25 g Bleikarbonat, verdampft die Mischung auf dem Wasserbade zu einem dicken Brei und zieht diesen mehrmals mit Alkohol aus. Die Auszüge trocknet man vollständig ein, zieht den Rückstand mit Äther aus und verdunstet den Äther. Der Rückstand besteht größtenteils aus Dulcin, das man an seinem süßen Geschmack und seinen physikalischen Eigenschaften erkennt. Alsdann versetzt man nach dem Verfahren von J. Berlinerblau[6]) einen Teil des Rückstandes mit zwei bis drei Tropfen reiner Karbolsäure und ebensoviel konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt die Mischung kurze Zeit zum Sieden. Nach dem Erkalten gießt man die dicke Flüssigkeit in ein Probierröhrchen, das zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, mischt die Flüssigkeiten gut durch und überschichtet die Mischung nach dem Erkalten

---

[1]) O. Leixl und A. Hilger, Forschungsber. 1897, **4**, 135; M. Barth, Chem.-Ztg. 1897, **21**, 637.

[2]) Zeitschr. öffentl. Chemie 1898, **4**, 33.

[3]) Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines, Berlin 1896, S. 222; vergl. auch Philip Schidrowitz, Analyst 1902, **27**, 42.

[4]) Österr. Chem.-Ztg. 1899, **2**, 361.

[5]) Selmi 1893, **8**, 87.

[6]) Journ. prakt. Chemie [2], 1884, **30**, 103.

vorsichtig mit Natronlauge oder Ammoniakflüssigkeit. An der Berührungsfläche der Schichten entsteht ein blauer Ring, der allmählich stärker wird und einige Stunden anhält. Die Färbung teilt sich allmählich der Natronlauge bezw. dem Ammoniak mit; die Natronlauge wird dabei violettblau, das Ammoniak reinblau.

Noch charakteristischer ist die Reaktion von A. Jorissen[1]) zum Nachweise des Dulcins. Man suspendiert einen Teil des Rückstandes in 5 ccm Wasser, fügt 2—4 Tropfen Merkurinitratlösung hinzu und taucht das Gläschen 5—10 Minuten in siedendes Wasser; bei Gegenwart von Dulcin entsteht eine schwache violette Färbung, die auf Zusatz einer kleinen Menge Bleisuperoxyd stark hervortritt. Zur Herstellung der Merkurinitratlösung löst man 1—2 g frisch gefälltes Quecksilberoxyd in Salpetersäure, fügt etwas Wasser und solange Natronlauge hinzu, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr ganz löst; man verdünnt die Flüssigkeit auf 15 ccm, läßt absitzen und dekantiert.

39. Nachweis des Abrastols (Asaprols, β-naphtholsulfosauren Calciums).

Das Calciumsalz der β-Naphtholsulfosäure: $C_{10}H_6{<}^{OH}_{SO_3}{>}Ca$ $C_{10}H_6{<}^{SO_3}_{OH}$

wurde in Frankreich unter dem Namen Abrastol oder Asaprol als Konservierungsmittel für Wein empfohlen. Zum Nachweis dieser Substanz werden nach Sanglé-Ferrière[2]) 200 ccm Wein nach Zusatz von 8 ccm Salzsäure eine Stunde am Rückflußkühler oder nach dem Verdampfen des Alkohols ½ Stunde über freier Flamme gekocht oder drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; hierdurch wird das Abrastol unter Abspaltung von β-Naphthol zerlegt. Nach dem Erkalten schüttelt man die Flüssigkeit mit 50 ccm Petroleumäther aus, filtriert den Auszug in ein Schälchen und verdunstet den Petroleumäther bei möglichst niedriger Temperatur. Den Verdunstungsrückstand löst man in 10 ccm Chloroform, führt die Lösung in eine Probierröhre über, versetzt sie mit einem Stückchen Ätzkali und einigen Tropfen Alkohol und erhitzt das Ganze zwei Minuten zum Sieden. Bei Gegenwart von Abrastol in dem Weine bezw. von β-Naphthol in der Chloroformlösung tritt eine dunkelblaue Farbe auf, die rasch in Grün und dann in Gelb übergeht. Enthält der Wein sehr kleine Mengen Abrastol, so ist das Chloroform grünlich und nur das Stücken Ätzkali blau gefärbt.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1896, **20**, Repert. 114.

[2]) Compt. rend. 1893, **117**, 796; Revue internat. falsific. 1894, **7**, 15.

40. Bestimmung des Stickstoffs[1]).

Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgt nach Kjeldahl. Von gewöhnlichen Weinen werden 50 ccm in dem Zersetzungskolben eingedampft und der Rückstand in üblicher Weise behandelt. Süßweine und Moste läßt man zuvor vergären, erstere unter Zusatz einer Spur Hefe, dampft dann ein und verfährt wie vorher.

41. Nachweis und Bestimmung der Borsäure.

a) Nachweis der Borsäure[2]).

50 ccm Wein werden in einer Platinschale eingedampft und verascht. Die Asche nimmt man mit 10 ccm Wasser auf, versetzt die Lösung mit 2 ccm Salzsäure vom spez. Gewichte 1,124, taucht dann einen Streifen gelbes Kurkumapapier in die Lösung und trocknet das Papier auf einem Uhrglase bei 100° C. Zeigt das Papier nach 4—5 Minuten auf der eingetauchten Stelle eine rote Färbung, die durch Auftragen eines Tropfens verdünnter Natriumkarbonatlösung in Blau übergeht, so ist Borsäure in dem Wein enthalten.

b) Bestimmung der Borsäure[3]).

Das nachstehende Verfahren beruht auf der Tatsache, daß die an sich eine sehr schwache Säure darstellende Borsäure in Gegenwart mehrwertiger Alkohole (Glyzerin, Mannit) den Charakter einer starken Säure annimmt, die beim Titrieren mit Phenolphtalein einen scharfen Farbenumschlag ergibt[4]).

50 ccm Wein werden alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade eingedampft und verascht (vergl. S. 605). Die Asche wird mit heißem Wasser völlig ausgelaugt, und die Auszüge werden filtriert. Man säuert die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach an, kocht sie zur Vertreibung der Kohlensäure 10 Minuten am Rückflußkühler, setzt nach dem Erkalten einige Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzu und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Barytlösung bis zur deutlichen hellrosa Färbung. Alsdann setzt man 1 bis 2 g reinen gepulverten Mannit hinzu, wodurch die hellrote Farbe verschwindet, und titriert nun weiter mit $^1/_{10}$ N.-Barytlösung bis zur beständigen hellrosa Färbung. Man setzt dann nochmals 0,5 g Mannit hinzu und titriert, falls dadurch die Rotfärbung verschwindet, wieder

[1]) Vergl. P. Kulisch, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1886, **25**, 149.

[2]) M. Ripper, Weinbau und Weinhandel 1888, **6**, 331.

[3]) Karl Windisch, Zschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1905, **9**.

[4]) L. Barthe, Journ. pharm. chim. [5], 1894, **29**, 163; Hönig und Spitz, Zeitschr. angew. Chemie 1896, 549; G. Jörgensen, Ebendort 1897, 5.

bis zur beständigen schwachrosa Farbe. Jedem ccm $^1/_{10}$ N.-Barytlösung, der nach dem Mannitzusatz verbraucht wurde, entsprechen 0,0062 g krystallisiertes Borsäurehydrat (BO_3H_3).

42. Nachweis und Bestimmung von Fluorverbindungen.

a) Nachweis von Fluorverbindungen[1]).

200 ccm Wein (eventuell auch mehr oder weniger) werden mit Ammoniak übersättigt und heiß mit 2—3 ccm einer 10-proz. Chlorcalciumlösung versetzt. Der Niederschlag wird filtriert und mit etwas heißem Wasser nachgewaschen. Man läßt den Niederschlag ein wenig abtrocknen, hebt ihn mit einem Spatel vom Filter ab und bringt ihn in einen Platintiegel, in dem er bei dunkler Rotglut verascht wird. Die Asche spült man in ein Becherglas, setzt zur Auflösung des Kalkes und des Calciumkarbonats Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, erwärmt und filtriert durch ein kleines Filter. Filter samt Niederschlag wird in einen Platintiegel gebracht und bei dunkler Rotglut verascht. Dann führt man in bekannter Weise die Ätzprobe aus. Statt eines mit Wachs überzogenen Uhrglases setzt man zweckmäßig ein am Boden in gleicher Weise präpariertes, mit eingeritzter Inschrift versehenes Kölbchen auf den Platintiegel und leitet beständig kaltes Wasser durch das Kölbchen. Man kann auch den Wein mit oder ohne Zusatz von Chlorcalcium veraschen und mit der Asche die Ätzprobe ausführen.

Andere[2]) mischen die fluorhaltige Asche mit Kieselsäure, behandeln die Mischung mit konzentrierter Schwefelsäure und zersetzen das entstandene Kieselfluorwasserstoffgas mit Wasser, wodurch sich Kieselsäure gallertartig abscheidet.

b) Bestimmung des Fluors nach F. P. Treadwell und A. A. Koch[3]).

Man bringt 100 ccm Wein in einen 250 ccm-Kolben, fügt doppeltnormale reine Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, hierauf Silbernitratlösung, bis keine weitere Fällung mehr entsteht, schüttelt kräftig, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf, mischt und filtriert sofort durch ein Faltenfilter. Die ersten 5—10 ccm des Filtrates werden vernachlässigt; vom folgenden Filtrat aber werden 200 ccm

[1]) C. Amthor, Pharm. Centralh. 1896, **37**, 111; J. Brand, Zeitschr. ges. Brauwesen 1895, **18**, 317; R. Hefelmann, Pharm. Centralh. 1895, **36**, 249; W. Windisch, Wochenschr. Brauerei 1896, **13**, 449; K. Windisch, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1901, **4**, 961.

[2]) G. Nivière und A. Hubert, Monit. scientif. [3], 1895, **4**, 324; Quirino Sestini, L'Orosi 1896, **19**, 253; G. Paris, Chem.-Ztg. 1899, **23**, 685; L'Orosi 1900, **23**, 1.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1904, **43**, 491.

in einen 250 ccm-Kolben gebracht und Kochsalz in genügender Menge hinzugefügt, um das überschüssige Silber als Chlorsilber zu fällen. Die Lösung wird nun kräftig geschüttelt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, 12—24 Stunden stehen gelassen, die überstehende, meist klare Lösung abpipettiert und hiervon 175 ccm zur Fluorbestimmung verwendet. Sollte die abpipettierte oder abgeheberte Flüssigkeit nicht vollständig klar sein, so filtriert man sie. Die ersten 5—10 ccm des Filtrates werden vernachlässigt, und von dem nun folgenden Filtrat pipettiert man 175 ccm (= 56 ccm Wein) in eine etwa 250 ccm fassende Berliner Porzellanschale ab. Man setzt 3—4 ccm $^3/_1$ Normalsodalösung hinzu, erhitzt zum Sieden, fällt mit einem großen Überschuß von Calciumchlorid und erhält nach dem Fällen 5 Minuten im Sieden. Der Niederschlag wird filtriert, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Von dem trockenen Niederschlag bringt man so viel wie möglich in einen Platintiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche zur Hauptmasse in den Tiegel und glüht bei Dunkelrotglut 10—20 Minuten lang. Nun fügt man 2—4 ccm $^3/_2$ normale Essigsäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglas und läßt in der Kälte stehen, bis die Kohlendioxydentwickelung aufhört. Hierauf erhitzt man mit aufgesetztem Uhrglas etwa 40 Minuten im Wasserbade, indem man von Zeit zu Zeit den Niederschlag mittels eines Platinspatels (oder auch eines Glasstabes) zerdrückt. Jetzt entfernt man das Uhrglas und verdampft zur Trockne, befeuchtet mit zwei Tropfen Essigsäure, behandelt mit Wasser und dekantiert sorgfältig durch ein kleines Filter, so daß die Hauptmenge des Niederschlags im Tiegel verbleibt und nur ein kleiner Teil desselben auf das Filter gelangt. Das Auswaschen durch Dekantation wird so lange fortgesetzt, bis das Filtrat nur noch eine sehr geringe Trübung mit Ammonoxalat gibt. Das Filter wird nun getrocknet und soviel von dem daran haftenden Niederschlag wie möglich zur Hauptmenge in den Tiegel gebracht, den man unterdessen ebenfalls getrocknet hat. Man äschert das Filter in der Platinspirale ein und bringt die Asche in den Tiegel, glüht einige Minuten bei dunkler Rotglut, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Nach dem Wägen wiederholt man die Behandlung mit Essigsäure, Extrahieren mit Wasser, Filtrieren, Trocknen und Wägen, und zwar so oft, bis keine größere Gewichtsabnahme als 0,0005 g stattfindet, und benutzt die vorhergehende Wägung zur Berechnung des Fluors aus dem Fluorcalcium. 1 Tl. $CaF_2 = 0{,}4870$ Tl. Fluor.

43. Nachweis von Schwefelwasserstoff.

50 ccm Wein werden zur Hälfte abdestilliert. a) Zu einem Teil des Destillats setzt man zwei Tropfen einer alkalischen Bleilösung;

bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff im Weine entsteht eine braune Färbung oder ein dunkelbrauner Niederschlag von Schwefelblei. b) Die Nitroprussidprobe auf Schwefelwasserstoff. Man macht das Weindestillat alkalisch und setzt einen Tropfen einer Lösung von Nitroprussidnatrium hinzu. Das Auftreten einer unbeständigen violetten Färbung, die bald mißfarbig wird, zeigt Schwefelwasserstoff an.

Am einfachsten bringt man 25—50 ccm Wein in ein Erlenmeyerkölbchen, hängt in den leeren Raum des Kölbchens einen angefeuchteten Streifen Bleipapier und erwärmt den Wein. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff im Wein färbt sich das Bleipapier braun.

44. Bestimmung des Kalks, der Magnesia, der Alkalien, der Kieselsäure, des Eisens, der Tonerde, des Mangans, der Schwermetalle und des Arsens.

Die Bestimmung dieser Mineralbestandteile erfolgt nach den Regeln der quantitativen Analyse. Eine genaue Beschreibung der für die Untersuchung des Weins geeigneten Vorschriften findet sich in: Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weins. Berlin 1896, S. 241—251.

II. Beurteilung des Weines auf Grund der chemischen Untersuchung.

Bei der Beurteiluug der Weine für gerichtliche Fälle sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Dem Wein sind Stoffe zugesetzt worden, die dem normalen Wein vollständig fremd sind, z. B. Teerfarbstoffe, gewisse Konservierungsmittel, Saccharin, Dulcin u. s. w. Diese Stoffe sind fast ausnahmslos leicht und sicher nachweisbar, und ihre Beurteilung macht meist keine Schwierigkeiten.

2. Dem Wein sind Stoffe oder Gemische von Stoffen zugesetzt worden, die sich bereits im Wein vorfinden, z. B. Glyzerin, Weinstein, Alkohol u. s. w. Hier genügt es natürlich nicht, die betreffenden Stoffe im Wein nachzuweisen, um daraus auf den künstlichen Zusatz dieser Stoffe zu schließen. Es ist vielmehr dazu notwendig, daß man die Menge dieser Stoffe im Wein feststellt. Um sich aus der gefundenen Menge ein Urteil darüber bilden zu können, ob ein Zusatz derselben zum Wein stattgefunden hat oder nicht, muß bekannt sein, wie groß die Mengen des Stoffes sind, die sich in unverfälschten Weinen vorfinden. Ein außerordentlich großes Material über die chemische Zusammensetzung reiner Weine aus deutschen Weinbau-

gebieten ist von der „Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland“ zusammengebracht worden. Dieses große Material erleichtert die Beurteilung der Weine ganz erheblich, doch ist bei Bezugnahme auf die Ergebnisse der Weinstatistik zu berücksichtigen, daß sie sich früher meist auf Jungweine (nach dem ersten Abstiche) bezogen, die beim Lagern ihre Zusammensetzung noch ändern[1]).

Maßgebend für die Beurteilung des Weines ist das Gesetz vom 24. Mai 1901, betr. den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken, nebst der Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 2. Juli 1901 und das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879. Viele Bestimmungen des neuen Weingesetzes sind gegenüber dem alten Weingesetz vom 20. April 1892 wesentlich verschärft.

A. Beurteilung der Weine unter Zugrundelegung des Weingesetzes vom 24. Mai 1901.

1. Zusatz von Alkohol zum Wein.

Der Alkoholgehalt der Weine schwankt sehr erheblich. Die deutschen Weine enthalten meist 5 bis 10 g Alkohol in 100 ccm. Weine mit geringerem Alkoholgehalte kommen seltener in den Handel. Einen natürlichen hohen Alkoholgehalt haben meist nur sehr feine Weine guter Jahrgänge und Lagen. Weine, die mehr als 18 Volumprozent Alkohol enthalten, haben mit Sicherheit einen Zusatz von Alkohol erhalten, da nach den bisherigen Erfahrungen bei der Gärung des Mostes auch unter den günstigsten Bedingungen nicht mehr als 18 Volumprozent Alkohol gebildet werden. Der Alkoholgehalt der Weine wird durch den Kahmpilz und den Essigpilz verringert; auch durch Oxydation zu Aldehyd und Essigsäure und durch die Bildung von Estern nichtflüchtiger und flüchtiger Säuren geht ein Teil des Alkohols als solcher verloren. Beim Lagern der Weine vermindert sich der Alkoholgehalt durch Verdunstung; sehr alte Weine enthalten daher wenig Alkohol.

Nach § 2, Ziffer 1 des Weingesetzes vom 24. Mai 1901 darf deutschen Weinen bei der Kellerbehandlung höchstens 1 Raumteil Alkohol auf 100 Raumteile Wein zugesetzt werden.

Der Alkoholgehalt steht zu anderen Weinbestandteilen in gewissen Beziehungen, die man zur Beurteilung der Weine heranziehen kann. Ein niedriger Alkoholgehalt fällt meist mit einem hohen Säuregehalt zu-

---

[1]) Die Ergebnisse der Weinstatistik wurden früher alljährlich in der Zeitschr. f. analyt. Chemie und werden seit dem Jahre 1901 in den Arbeiten a. d. Kaiserlichen Gesundheitsamte veröffentlicht.

sammen und umgekehrt; beides sind Folgen schlechter Reife der Trauben. Ausnahmen hiervon kommen vor.

Die frühere Annahme, daß in Naturweinen auf 100 Teile Alkohol mindestens 7 Teile Glyzerin kommen, läßt sich nicht mehr aufrecht erhalten, da schon recht häufig auf 100 Teile Alkohol nur 6 oder gar 5 Teile Glyzerin beobachtet wurden[1]). Es ist anzunehmen, daß bei der Vergärung gezuckerter Weine und Moste infolge der Verdünnung mit Wasser noch weniger Glyzerin entsteht; auch dürfte die Verwendung von Reinhefen nicht ohne Bedeutung für die Glyzerinbildung sein. Ein Alkoholzusatz wird daher nicht in allen Fällen nachweisbar sein.

2. Gezuckerter (mit Wasser und Zucker versetzter) Wein.

Nach § 2, Ziffer 4 des Weingesetzes vom 24. Mai 1901 ist der Zusatz von technisch reinem Rohr-, Rüben- oder Invertzucker, technisch reinem Stärkezucker, auch in wässeriger Lösung, zum Wein unter folgenden Bedingungen erlaubt:

1. Der Zusatz darf nur erfolgen, um den Wein zu verbessern; nur wirklich verbesserungsbedürftige Weine dürfen gezuckert werden.

2. Die Menge des Weines darf durch den Zucker- und Wasserzusatz nicht erheblich vermehrt werden. Welcher Zusatz als „erheblich“ anzusehen ist, ist von Fall zu Fall zu entscheiden; ein Zusatz von mehr als 25 Proz. Zuckerwasser dürfte wohl in der Regel als eine „erhebliche“ Vermehrung des Weines anzusehen sein.

3. Der gezuckerte Wein darf durch den Zuckerwasserzusatz seiner Beschaffenheit nach, d. h. nach Aussehen, Geruch und Geschmack nicht unter den Durchschnitt der ungezuckerten Weine des Weinbaugebietes, dem der Wein nach seiner Benennung entsprechen soll, herabgesetzt werden. Dies ist durch die Kostprobe seitens geübter Weinkenner festzustellen.

4. Der gezuckerte Wein darf seiner ganzen Zusammensetzung nach durch den Zuckerwasserzusatz nicht unter den Durchschnitt der ungezuckerten Weine des betreffenden Weinbaugebietes herabgesetzt werden. Dies ist durch eine vollständige Analyse des Weines festzustellen, die sich nach der Bundesratsverordnung vom 2. Juli 1901 auf alle Bestandteile zu erstrecken hat, die für die Beurteilung dieser Frage von Bedeutung sind.

5. Insbesondere darf der Extrakt- und Mineralstoffgehalt der gezuckerten Weine durch den Zuckerwasserzusatz nicht unter den Durchschnitt der ungezuckerten Weine des betreffenden Weinbaugebietes herabgesetzt werden.

---

[1]) Vergl. z. B. die Weinstatistik, ferner P. Kulisch, Forschungsber. 1894, 1, 280, 311 und 361.

Für den Gehalt der gezuckerten Weine an Extrakt- und Mineralstoffen sind durch die Bundesratsverordnung vom 2. Juli 1901 folgende untersten Grenzzahlen festgesetzt worden:

	Weißwein g in 100 ccm	Rotwein g in 100 ccm
Gesamtgehalt an Extraktstoffen	1,6	1,7
Extrakt nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren	1,1	1,3
Extrakt nach Abzug der Gesamtsäure	1,0	1,2
Mineralbestandteile	0,13	0,16

Bei der Feststellung des Extraktgehaltes ist die 0,1 g in 100 ccm Wein überschreitende Zuckermenge in Abzug zu bringen und außer Betracht zu lassen.

Für den Verkehr mit gezuckertem Wein ergibt sich nach dem Weingesetz vom 24. Mai 1901 folgende Rechtslage:

1. Gezuckerter Wein, der den oben angegebenen 5 Bedingungen entspricht, der also in gesetzlich zulässiger Weise gezuckert ist, gilt als unverfälscht, er kann daher ohne unterscheidenden Zusatz unter den für Wein üblichen Bezeichnungen feilgehalten und verkauft werden. Eine Deklaration der Zuckerung ist nicht notwendig.

2. Es ist verboten, gezuckerten Wein als Naturwein oder unter anderen Bezeichnungen feilzuhalten oder zu verkaufen, welche die Annahme hervorzurufen geeignet sind, daß er nicht gezuckert sei.

3. Gezuckerte Weine, die einer der oben angegebenen 5 Bedingungen nicht genügen, dürfen werden feilgehalten noch verkauft werden. Sie gelten nicht mehr als „Wein“ im Sinne des Gesetzes und dürfen deshalb auch nicht mit anderen Weinen verschnitten werden, um ihren Extrakt- und Mineralstoffgehalt zu erhöhen.

4. Wein, der einen Zusatz von Zuckerwasser nicht erhalten hat, kann unter den für Wein üblichen Bezeichnungen auch dann feilgehalten und verkauft werden, wenn sein Gehalt an Extrakt u. s. w. die vorgeschriebenen Grenzen nicht erreicht.

Die Verschärfung der Vorschriften des neuen Weingesetzes über gezuckerten Wein gegenüber dem alten Weingesetz ist eine dreifache:

1. Nach dem Wortlaut des alten Gesetzes wurde nur dann ein gezuckerter Wein beanstandet, wenn er die festgesetzten Minimalwerte für den Extrakt- und Mineralstoffgehalt nicht erreichte. Jetzt ist auch auf die äußere Beschaffenheit und auf die ganze chemische Zusammensetzung Rücksicht zu nehmen, ferner darauf, ob der Wein wirklich verbesserungsbedürftig war und ob sein Volumen durch den Zuckerwasserzusatz erheblich vermehrt worden ist. Weine, die die gesetzlichen Grenzzahlen erreichen, können daher doch noch als überstreckt beanstandet werden.

2. Die Grenzzahlen für den Extraktgehalt sind erhöht worden.

3. Früher durften überstreckte Weine unter Deklaration in den Handel gebracht werden, jetzt dürfen sie weder feilgehalten noch verkauft werden.

Hinsichtlich der allgemeinen Gültigkeit der offiziellen Grenzzahlen in Bezug auf ungezuckerte Naturweine ist auf Grund der Ergebnisse der Weinstatistik und anderer Weinuntersuchungen folgendes zu bemerken:

a) Der Extraktgehalt geht bei Weißweinen nur selten unter 1,6 g in 100 ccm, meist ist er wesentlich höher. Rotweine sind infolge des Vergärens auf den Trestern gewöhnlich extraktreicher als die Weißweine, daher die höhere Grenzzahl. Die „Kommission für Weinstatistik" faßte in Bezug auf den Extraktgehalt der Weine folgende Beschlüsse[1]): „1. Ein Weißwein, welcher weniger als 4 ‰ Gesamtsäure, einschließlich höchstens 0,6 ‰ flüchtiger Säure, also weniger als 3,25 ‰ nichtflüchtige Säure enthält, darf nicht weniger als 1,7 g Extrakt in 100 ccm Wein enthalten."

Über sehr extraktarme italienische Weine berichtete G. Paris[2]).

b) Der Extraktgehalt nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren ist bei Weißweinen meist höher als 1,1 g in 100 ccm, doch sind niedrigere Werte immerhin häufiger als bei dem Gesamt-Extraktgehalte.

c) Der Extraktgehalt nach Abzug der freien Säuren ist bei Weißweinen in der Regel höher als 1,0 g in 100 ccm, doch sind Abweichungen nicht allzu selten; meist liegen besondere Gründe (starkes Auftreten der Blattfallkrankheit, mangelhafte Reife der Trauben u. s. w.) für diese Anomalie vor. Auch bei Gegenwart erheblicher Mengen flüchtiger Säuren (Essigsäure) kann der Extraktrest kleiner als 1 g in 100 ccm werden, da die Essigsäure, die unabhängig von der Zusammensetzung des ursprünglichen Mostes aus dem Alkohol entsteht, die Gesamtsäure des Weines bedeutend erhöhen kann.

d) Der Gehalt an Mineralbestandteilen ist bei Weißweinen gegen früher von 0,14 auf 0,13 g in 100 ccm herabgesetzt worden, weil er in Naturweinen häufig niedriger als 0,14 g in 100 ccm gefunden wurde. In einzelnen Weinbaugebieten war in manchen Jahren, z. B. 1892, der Aschengehalt der Weine sogar in der Regel unter der damaligen Grenze; selbst der Mittelwert der Aschenzahlen lag unter 0,14 g in 100 ccm. Auch der neue Grenzwert der Mineralstoffe (0,13 g in 100 ccm) wird bisweilen bei Naturweinen nicht erreicht. Die Annahme, daß die Aschenarmut mancher Jahrgänge mit der Trockenheit des Sommers und Herbstes zusammenhänge, hat sich in dem trockenen Jahre 1904 nicht bestätigt.

---

[1]) Zsch. f. anal. Chemie 1894, 33, 629.

[2]) Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1898, 1, 816.

Erkennung gezuckerter Weine.

Falls zum Auflösen des Zuckers stark salpetersäurehaltiges Wasser verwendet wurde, kann der Salpetersäuregehalt des Weines als Merkmal des Zuckerns dienen. Geringe Mengen Salpetersäure können auch durch Ausspülen der Fässer mit nitrathaltigem Wasser in den Wein gelangen[1]); viele Moste und Weine enthalten von Natur Spuren von Nitraten[2]). Die Salpetersäure im Wein nimmt allmählich ab und verschwindet schließlich ganz[3]), so daß selbst bei Zusatz stark nitrathaltigen Wassers dieses Verfahren schließlich im Stiche läßt.

Wenn man die Gemarkung, die Lage und den Jahrgang kennt, denen ein Wein entstammt oder entstammen soll, so ist es häufig möglich, durch den Vergleich der Zusammensetzung des zu untersuchenden Weines mit der Zusammensetzung reiner Weine derselben Gemarkung, Lage und desselben Jahrgangs nachzuweisen, ob ein Wasserzusatz stattgefunden hat oder nicht. Die Weinstatistik für Deutschland bietet hierfür ein wertvolles Vergleichsmaterial.

Ein neuer Weg zur Erkennung zu stark gestreckter Weine ist von W. Möslinger[4]) eingeschlagen worden. Der Säurerest, d. h. der Säuregehalt des Weines nach Abzug der auf Weinsteinsäure umgerechneten flüchtigen Säuren und nach Abzug des sauren Anteiles der Weinsteinsäure, d. h. der gesamten freien Weinsteinsäure und der Hälfte der halbgebundenen Weinsteinsäure, soll bei Weinen mit weniger als 1,70 g Extrakt in 100 ccm nicht weniger als 0,28 g in 100 ccm betragen. Vernünftig gezuckerte Weine sollen ebenso wie reine Naturweine fast stets einen Säurerest von mehr als 0,28 g in 100 ccm haben, dagegen soll er bei übermäßig verlängerten Weinen, ebenso bei Trester- und Rosinenweinen unter diese Grenze sinken. Durch Zusatz von Weinsäure wird wohl die Gesamtsäure, nicht aber der Säurerest erhöht. Die einzige Säure, die zur künstlichen Erhöhung des Säurerestes praktisch verwendet werden könnte, ist die Zitronensäure; von deren Abwesenheit muß man sich daher stets überzeugen. Nach P. Kulisch[5]) gibt es auch übermäßig gewässerte Weine, deren Säurerest größer als 0,28 g in 100 ccm ist.

---

[1]) E. Egger, Arch. Hyg. 1884, **2**, 373; E. Pollak, Chem.-Ztg. 1887, **11**, 1465 und 1623.

[2]) W. Seifert u. H. Kaserer, Zsch. landw. Versuchswesen Österreich 1903, **6**, 555.

[3]) J. Herz, Repert. anal. Chemie 1886, **6**, 360; E. Borgmann, Zsch. analyt. Chemie 1888, **27**, 184; W. Seifert, Österr. Chem.-Ztg. 1898, **1**, 285.

[4]) Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1899, **2**, 93.

[5]) Weinbau u. Weinhandel 1900, **18**, 18, 69, 80, 89 und 107; vergl. auch Schnell, ebendort 1900, **18**, 43 u. 187.

L. Grünhut[1]) gibt an, bei sachgemäß gezuckerten Weinen müsse die Gesamtsäure mindestens 0,45 g und der Extraktgehalt nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren, des Glyzerins und der Mineralbestandteile mindestens noch 0,5 g in 100 ccm betragen.

Sehr schwierig ist der Zusatz von Zucker (ohne Wasser) nachweisbar. Durch den Zuckerzusatz wird der Alkohol- und Glyzeringehalt einseitig erhöht, doch ist es meist nicht leicht, hieraus einen sicheren Schluß zu ziehen.

3. Tresterwein (petiotisierter Wein).

Die Tresterweine und die damit vermischten Weine (die petiotisierten Weine) dürfen nach § 3, Ziffer 1 des Weingesetzes weder gewerbsmäßig hergestellt noch feilgehalten oder verkauft werden. Die Tresterweine sind infolge ihrer Herstellungsweise (Vergärung von Zuckerlösungen über den Trestern) meist arm an Extraktstoffen, freien Säuren und Stickstoff, aber reich an Gerbstoff und oft auch an Mineralbestandteilen, namentlich an Kali und Kalk, jedoch arm an Phosphorsäure; sie neigen oft zum Essigstich.

Zur Erkennung von Tresterweinen wird in erster Linie der relativ hohe Gerbstoffgehalt herangezogen. Dazu ist zu bemerken, daß man durch starkes Schönen mit leim- oder eiweißartigen Schönungsmitteln einen großen Teil des Gerbstoffs der Tresterweine entfernen kann. Der Gerbstoffgehalt der weißen Traubenweine ist mitunter nicht unerheblich, nämlich dann, wenn der Most längere Zeit mit den Trestern in Berührung geblieben und auf ihnen teilweise oder ganz vergoren ist; in diesem Falle ist aber auch der Extraktgehalt des Weines verhältnismäßig hoch, da der gärende Most den Trestern bei längerer Berührung mehr Extraktbestandteile zu entziehen vermag. Ferner kann der Gerbstoffgehalt durch einen zu großen Tanninzusatz beim Schönen, der durch das Schönungsmittel nicht ganz ausgefällt wird, erhöht werden. Aus einem hohen Gerbstoffgehalte allein darf daher nicht auf einen Verschnitt mit Tresterwein geschlossen werden; vielmehr müssen hierzu auch die anderen oben mitgeteilten Anhaltspunkte herangezogen werden[2]).

Von M. Barth[3]) ist festgestellt worden, daß der aus den Trestern stammende Teil des Extraktes bei mit den Trestern vergorenen Weinen mindestens das Fünffache des vorhandenen Gerbstoffgehaltes beträgt; Weine, die nach Abzug der fünffachen Menge des Gerbstoffgehaltes vom

---

[1]) Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1901, 4, 1161.

[2]) Vergl. über den Nachweis von Tresterwein J. Stern, Zsch. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 1893, 7, 409; E. Späth, Zsch. angew. Chemie 1896, 721.

[3]) Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1899, 2, 103.

Gesamtextrakt weniger als 1,5 g Extraktrest in 100 ccm zeigen, sind nach Barth Tresterweine oder Verschnitte von Wein mit Tresterweinen oder übermäßig verlängerte, über Trestern angegorene Weine. W. Fresenius und L. Grünhut[1]) halten den Faktor 5 für zu hoch. Sie beobachteten, daß Tresterweine nur selten an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure enthalten, meist nur Weinstein. Durch Zusatz von Weinsäure und durch starkes Schwefeln wird dieses Kennzeichen verwischt.

Auch bei Tresterweinen soll der Möslingersche Extraktrest (siehe vorher) in der Regel weniger als 0,28 g in 100 ccm betragen.

4. Hefenwein.

Die Hefenweine, deren gewerbsmäßige Herstellung und Verkauf nach § 3, Ziffer 2 des Weingesetzes verboten ist, enthalten in der Regel wenig Extrakt und Säure, dagegen oft viel Mineralbestandteile und Stickstoff.

5. Rosinenwein.

Die gewerbsmäßige Herstellung und der Verkauf von Wein unter Verwendung von Rosinen oder Korinthen, sowie anderer getrockneter Früchte und von eingedickten Moststoffen ist nach § 3, Ziffer 3 des Weingesetzes verboten; der bloße Zusatz von Rosinen zu Most oder Wein ist dagegen bei Weinen, die als Dessertweine (Süd-, Süßweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen, gestattet. Der rationell hergestellte Rosinenwein kann nach dem bisherigen Stande der Forschung durch die chemische Analyse kaum von Wein aus frischen Trauben unterschieden werden. Er läßt sich mitunter durch seinen eigentümlichen Geschmack erkennen; oft ist er reich an flüchtigen Säuren. Analysen von Rosinenweinen teilte A. Schneegans[2]) mit.

6. Zusatz von Saccharin und anderen künstlichen Süßstoffen zum Weine.

Der Zusatz von Saccharin und anderen künstlichen Süßstoffen, von denen vorläufig nur noch das Dulcin in Frage kommt, zum Weine ist nach § 3, Ziffer 4 des Weingesetzes verboten. Nach § 2 des Süßstoffgesetzes vom 7. Juli 1902 gilt dieses Verbot auch für Obst- und Schaumweine.

7. Zusatz von Säuren oder säurehaltigen Stoffen zum Weine.

Nach § 3, Ziffer 5 des Weingesetzes ist der Zusatz von Säuren und säurehaltigen Stoffen, insbesondere von Weinstein und Weinsäure,

---

[1]) Zsch. f. analyt. Chemie 1899, **38**, 472.

[2]) Arch. Pharm. 1901, **239**, 91 und 589.

zum Weine bezw. die Verwendung dieser Stoffe bei der Herstellung von Wein verboten.

a) Gesamtsäure.

Der Gehalt der Weine an Gesamtsäure ist in erster Linie von der Traubensorte und dem Reifegrade der Trauben abhängig; je reifer die Trauben sind, desto ärmer pflegen sie und auch der daraus gewonnene Wein an Säuren zu sein. Der Most ist stets erheblich reicher an Säuren als der daraus entstehende Wein, da bei der Gärung ein Teil des Weinsteins abgeschieden wird. Bei dem Lagern und der Kellerbehandlung wird der Säuregehalt des Weines noch bedeutend weiter vermindert, hauptsächlich dadurch, daß die Äpfelsäure bald mehr, bald weniger in Milchsäure verwandelt wird. Der Gehalt der reinen Weine an Gesamtsäure schwankt innerhalb weiter Grenzen, im allgemeinen zwischen 0,4 und 1,5 g in 100 ccm; man hat aber auch Weine beobachtet, die nur 0,30 g, und solche, die mehr als 1,70 g Gesamtsäure in 100 ccm enthielten.

Weine, die einen natürlichen geringen Säuregehalt haben, pflegen meist einen verhältnismäßig hohen Gehalt an neutralen Extraktstoffen zu besitzen. Die „Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland" verlangt daher von Weißweinen mit weniger als 0,4 g Gesamtsäure, einschließlich höchstens 0,06 g flüchtigen Säuren, d. h. mit weniger als 0,325 g nichtflüchtigen Säuren, einen Extraktgehalt von mindestens 1,7 g in 100 ccm[1]).

b) Freie Weinsteinsäure.

Naturweine aus reifen Trauben enthalten häufig keine freie Weinsteinsäure. Wenn durch starkes Schwefeln größere Mengen von Schwefelsäure in den Wein kommen, kann diese aus dem Weinstein Weinsteinsäure freimachen. Weine aus unreifen Trauben enthalten meist freie Weinsteinsäure. Die künstliche Erhöhung der Säure im Weine wird gewöhnlich durch Zusatz der billigen Weinsteinsäure bewirkt; dieselbe kann in dem Weine unverändert bleiben, sie wird aber häufig in das Kali- bezw. Kalksalz umgewandelt. Durch das Entsäuern des Weines mit gefälltem kohlensauren Kalk, das nach § 2, Ziffer 3 des Weingesetzes zulässig ist, sowie mit Kaliumkarbonat wird zuerst die etwa vorhandene freie Weinsteinsäure in saure Salze übergeführt. Rotweine enthalten häufig keine freie Weinsteinsäure.

c) Weinstein.

Der Weinsteingehalt der Weine schwankt innerhalb weiter Grenzen. Unter sonst gleichen Umständen ist der Weinsteingehalt eines Weines

[1]) Zsch. f. anal. Chemie 1894, 33, 629.

um so geringer, je niedriger die Temperatur und je höher der Alkoholgehalt ist. Beim Entsäuern des Weines mit kohlensaurem Kalk wird der Weinstein mehr oder weniger in weinsteinsauren Kalk verwandelt, der sich größtenteils abscheidet; durch starken Zusatz von kohlensaurem Kalk zum Weine kann der Weinstein fast ganz zum Verschwinden gebracht werden, so daß es unverfälschte Weine geben kann, die fast frei von Weinstein sind. Auch durch gewisse Weinkrankheiten, namentlich das „Umschlagen", kann der Weinstein zerstört werden; durch das Gipsen und Phosphatieren des Weines wird er erheblich vermindert. Rotweine enthalten oft die gesamte Weinsteinsäure in der Form von Weinstein.

d) Äpfelsäure und Bernsteinsäure.

Die Äpfelsäure ist in jedem Most reichlich vorhanden, sie wird aber beim Lagern der Weine oft fast vollständig in Milchsäure übergeführt. Die Bernsteinsäure ist als normales Gärungsprodukt ein konstanter Bestandteil der Weine, ihre Menge ist aber gering. Zuverlässige Zahlenwerte sind bezüglich dieser Säuren nur wenig bekannt[1]). Ein künstlicher Zusatz derselben zum Wein findet wegen ihres hohen Preises nicht statt.

e) Milchsäure.

Der Most enthält keine Milchsäure, wohl aber jeder Wein. Sie entsteht hauptsächlich durch eine Bakteriengärung aus der Äpfelsäure, die dabei glatt in Milchsäure und Kohlensäure zerfällt. Die Menge der Milchsäure im Wein ist sehr wechselnd; oft macht sie $^3/_4$ und noch mehr der Gesamtsäure aus[2]).

f) Zitronensäure.

Zitronensäure kommt im natürlichen Wein nicht vor. Ihre Anwesenheit beweist einen Zusatz von reiner Zitronensäure oder Zitronensäure enthaltenden Materialien, z. B. Tamarindenmus oder Beerenweinen.

8. Zusatz von Bukettstoffen und Essenzen zum Wein.

Ein solcher läßt sich in der Regel auf chemischem Wege nicht feststellen; er ist nach § 3, Ziffer 5 des Weingesetzes verboten.

---

[1]) R. Kunz (Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, **6**, 726) fand in 25 Weinen 0,060—0,115 g Bernsteinsäure in 100 ccm.

[2]) R. Kunz, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1901, **4**, 673; W. Möslinger, Ebendort 1901, **4**, 1120; Zeitschr. öffentl. Chemie 1903, **9**, 371; W. Seifert, Zeitschr. landw. Versuchswesen Österreich 1901, **4**, 980; 1903, **6**, 567.

9. Zusatz von Obstmost und Obstwein zum Traubenwein[1]).

Die Äpfel- und Birnenweine unterscheiden sich in reinem Zustande von dem Traubenwein in der chemischen Zusammensetzung nicht unerheblich; der wichtigste Unterschied ist der, daß diese Obstweine keine Weinsteinsäure und weinsteinsauren Salze enthalten. Alle übrigen Unterschiede sind nur graduell; z. B. hat der Äpfelwein in der Regel weniger Alkohol, weniger Säuren, mehr säurefreien Extrakt (sog. Extraktrest) und mehr Mineralbestandteile als die Traubenweine. Sobald Verschnitte von Traubenweinen mit Obstweinen vorliegen, verschwinden diese Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung so weit, daß die Mengen der einzelnen Bestandteile in die Grenzen fallen, die man auch bei reinen Naturweinen beobachtet hat. Selbst der Weinsteingehalt ist hier nicht maßgebend. Durch die Geschmacksprobe läßt sich ein Zusatz von Obstwein zum Traubenwein bisweilen nachweisen.

Nach F. F. Mayer[2]) scheiden bei Zusatz von Ammoniak die Traubenweine Ammonium-Magnesiumphosphat, die Obstweine Calciumphosphat aus, die sich durch ihre Krystallform unterscheiden; für Mischungen von Obst- und Traubenwein ist das Verfahren nach J. Formánek und O. Laxa[3]) unsicher. K. Portele[4]) empfiehlt die Prüfung der Trübungen des Weins, wenn möglich auch des Gelägers; dieses enthält die charakteristischen Stärkekörner der Äpfel u. s. w. Beerenweine (Stachelbeer-, Johannisbeer-, Heidelbeerwein) geben sich durch ihren Zitronensäuregehalt zu erkennen. Kirschwein kann man oft durch Prüfung der Rotweine auf Blausäure feststellen[5]).

10. Zusatz von Gummi, Dextrin und anderen, den Extragehalt der Weine erhöhenden Stoffen zum Weine.

§ 3, Ziffer 6 des Weingesetzes verbietet den Zusatz von Gummi und anderen Stoffen, durch welche der Extraktgehalt der Weine erhöht wird.

Im § 7 des Weingesetzes und in den Ausführungsbestimmungen zu diesem Gesetz vom 2. Juli 1901 ist eine Anzahl Stoffe benannt, die zu Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken unter keinen Umständen zugesetzt werden dürfen. Diese sind unter Nr. 11—23 aufgeführt.

---

[1]) Vergl. hierüber insbesondere P. Kulisch, Landwirtschaftl. Jahrb. 1890, **19**, 83 und W. Seifert, Zeitschr. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 1892, **6**, 120.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1872, **11**, 337.

[3]) Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1899, **2**, 401; vergl. auch W. Seifert, Österr. Chem.-Ztg. 1898, **1**, 265.

[4]) Zeitschr. landw. Versuchswesen Österreich 1898, **1**, 241.

[5]) Karl Windisch, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1901, **4**, 817.

11. Lösliche Aluminiumsalze (Alaun und dergl.).

Alaun als solchen im Wein nachzuweisen, ist nicht möglich. Kleine Mengen Tonerde (bis zu 0,007 g in 100 ccm) kommen auch ohne Alaunzusatz im Weine vor (durch Klären mit spanischer Erde, aus den Trauben anhängendem Weinbergsboden u. s. w.).

12. Baryum- und Strontiumverbindungen.

Zum Entgipsen der Weine, d. h. richtiger zur Verminderung des hohen Schwefelsäuregehaltes gegipster Weine, ist in Frankreich vorgeschlagen worden, den gegipsten Wein mit Baryumverbindungen (Chlorbaryum, weinsteinsaurem Baryum, kohlensaurem Baryum) oder mit Strontiumverbindungen zu versetzen. Dabei ist oft nicht zu vermeiden, daß gewisse Mengen Baryum und Strontium im Weine gelöst bleiben. Tatsächlich hat man in „entgipsten" Weinen wiederholt Baryum- bezw. Strontiumverbindungen beobachtet.

13. Borsäure.

Nach zahlreichen Untersuchungen enthalten fast alle Weine kleine Mengen von Borsäure; F. Schaffer[1]) fand in 28 Weinen 0,008 bis 0,050 g, im Mittel 0,029 g Borsäurehydrat (BO_3H_3) im Liter. Zum Nachweise eines künstlichen Zusatzes von Borsäure ist daher eine quantitative Bestimmung derselben erforderlich.

14. Lösliche Fluorverbindungen.

Ob naturreine Weine Spuren von Fluorverbindungen enthalten, ist noch nicht sicher erwiesen; F. Schaffer[2]) fand Fluor in Naturweinen, F. P. Treadwell und A. A. Koch[3]) nicht. Auf alle Fälle wird es sich nur um Mengen handeln, die kleiner als 1 mg Fluor in 100 ccm Wein sind.

15. Glyzerin.

Die Menge des bei der Gärung entstehenden Glyzerins schwankt je nach den Umständen sehr beträchtlich; sie steht in gewissen Beziehungen zu dem Alkoholgehalte. In der Regel entstehen auf 100 Teile Alkohol 6 bis 14 Teile Glyzerin. Mehr Glyzerin kann scheinbar ein Wein enthalten, wenn ein Teil des bei der Gärung entstandenen Alkohols

---

[1]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1902, **40**, 478.
[2]) Bericht des Kantonschemikers des Kantons Bern, 1902, S. 2.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1904, **43**, 491.

verschwindet. Dies kann hauptsächlich stattfinden: 1. durch langes Lagern der Weine in Fässern; in sehr alten Weinen ist daher mehr Glyzerin gefunden worden. 2. durch die Einwirkung des Kahmpilzes kann ein Teil des Alkohols zu Kohlensäure oxydiert worden sein. Im allgemeinen findet man ein höheres Alkohol-Glyzerinverhältnis (10 bis 14 Gewichtsteile Glyzerin auf 100 Gewichtsteile Alkohol) nur bei Weinen mit einem höheren Gehalte an sonstigen Extraktstoffen. Mit Rücksicht darauf, daß durch die Anwendung rein gezüchteter Weinhefen die Verhältnisse bezüglich der Glyzerinbildung bei der Gärung der Moste völlig verändert worden sind und das Verfahren der Glyzerinbestimmung sehr mangelhaft ist, ist bei der Heranziehung des Alkohol-Glyzerinverhältnisses zur Beurteilung der Weine die größte Vorsicht geboten.

16. Kermesbeeren.

Diese werden meist in südlichen Ländern zum Färben von Wein benutzt. Der Farbstoff ist ziemlich leicht veränderlich und kann sich alsdann dem Nachweise entziehen.

17. Magnesiumverbindungen.

Normale Weine enthalten 0,003 bis 0,035 g Magnesia (Mg O) in 100 ccm. Absichtlicher Zusatz von Magnesiumverbindungen dürfte kaum vorkommen.

18. Salizylsäure.

Salizylsäure findet sich in vielen Weinen[1]), auch in verschiedenen Obstarten, namentlich in Himbeeren und Erdbeeren[2]), aber stets nur in kleinen Mengen (höchstens 1 bis 2 mg in 1 kg Obst bezw. 1 Liter Obstsaft). Vielfach scheint sie in der Form des Methylesters vorhanden zu sein.

[1]) L. Medicus, Bericht 9. Versamml. d. fr. Verein. bayer. Vertreter d. angew. Chemie in Erlangen. Berlin 1890, Julius Springer. S. 42; A. J. Ferreira da Silva, Annal. chim. analyt. 1900, **5**, 381; 1901, **6**, 11; Hugo Mastbaum, Chem.-Ztg. 1901, **25**, 465; 1903, **27**, 829; A. Cardoso Pereira, Bull. soc. chim. [3], 1901, **25**, 475; H. Pellet, Annal. chim. analyt. 1900, **5**, 418; 1901, **6**, 327 und 328; Bull. assoc. chim. sucre et dist. 1902/03, **20**, 286; K. Windisch, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1902, **5**, 653; M. Spica, Gazz. chim. ital. 1903, **33**, II, 482.

[2]) R. Hefelmann, Zeitschr. öffentl. Chemie 1897, **3**, 171; Truchon und Martin-Claude, Annal. chim. analyt. 1901, **6**, 85; L. Portes und A. Desmoulière, Ebendort 1901, **6**, 401; P. Süß, Zeitschr. angew. Chemie 1902, **15**, 1041; Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1902, **5**, 1201; K. Windisch, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, **6**, 447; A. Desmoulière, Bull. sciences pharmacol. 1902, **4**, 204; F. W. Traphage und E. Burke, Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, **25**, 242.

19. Oxalsäure.

Oxalsäure wurde dem Wein vereinzelt zur Erhöhung des Säuregehaltes zugesetzt[1]).

20. Unreiner (freien Amylalkohol enthaltender) Sprit.

Fuseliger Spiritus dürfte nur selten dem Wein zugesetzt werden, da er zu stark herausschmeckt und riecht. Chemisch läßt sich ein solcher Zusatz nicht nachweisen.

21. Unreiner (nicht technisch reiner) Stärkezucker.

In alten, hochfeinen, nassauischen Kabinettsweinen[2]), in alten Tokayeressenzen[3]) und in dunklen Malagaweinen[4]) sind den schwer vergärbaren Bestandteilen des unreinen Stärkezuckers ähnliche Stoffe nachgewiesen worden. Für gewöhnliche Weine haben diese Beobachtungen keine Bedeutung.

22. Teerfarbstoffe.

Alle Teerfarbstoffe sind verboten.

23. Lösliche Wismutverbindungen.

Wismutverbindungen dürften dem Wein nur vereinzelt zur Hintanhaltung von Gärungen zugesetzt worden sein.

24. Schwefelsäure.

Nach § 8, Absatz 2 des Weingesetzes dürfen Rotweine, mit Ausnahme der Dessertweine (Süd-, Süßweine) ausländischen Ursprungs, im Liter nicht mehr Schwefelsäure enthalten, als sich in 2 g neutralem, schwefelsaurem Kalium vorfindet, d. h. nicht mehr als 0,9186 g Schwefelsäure (SO_3) in 1 l. Für sämtliche in den Apotheken feilgehaltenen Weine, auch Dessertweine und Weißweine, schreibt die vierte Ausgabe des Deutschen Arzneibuches dieselbe Grenze des Schwefelsäuregehaltes vor.

---

[1]) Looß, Bericht der landw. Versuchsstation Augustenberg 1902, S. 17.

[2]) C. Schmitt, Die Weine des Herzogl. Nassauischen Kabinettkellers. Wiesbaden 1892. S. 45.

[3]) M. Barth, Forschungsber. über Lebensm. 1896, **3**, 30.

[4]) W. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1897, **36**, 122.

Hoher Schwefelsäuregehalt des Weines kann vom Gipsen oder von starkem Schwefeln, namentlich der leeren Fässer, ohne gründliche Reinigung vor dem Einfüllen des Weines[1]) herrühren. Von Natur enthalten die Weine meist nur kleine Mengen von Sulfaten.

B. Beurteilung des Weines außerhalb des Rahmens des Weingesetzes vom 24. Mai 1901.

Für die Beurteilung der im Weingesetze nicht genannten Zusätze, Manipulationen u. s. w. ist das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879 maßgebend.

25. Flüchtige Säuren.

Normale deutsche Weißweine enthalten nur kleine Mengen flüchtiger Säuren, Rotweine zufolge ihrer Darstellung meist mehr. Südländische Weine sowie Süßweine sind in der Regel reich an flüchtigen Säuren[2]). Große Mengen flüchtiger Säuren entstehen im Wein bei dem durch den Essigpilz (Mycoderma aceti) hervorgerufenen Essigstich und bei anderen Weinkrankheiten. Der Essigstich macht sich bei gleichem Gehalt der Weine an flüchtigen Säuren um so weniger bemerkbar, je mehr Extrakt und Asche der Wein enthält, je höher die Alkalität der Asche ist und je mehr diese Alkalität die Azidität der im Weine vorhandenen Weinsteinsäure übertrifft[3]).

In Abänderung der früher üblichen Beurteilungsnormen faßte die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie im Jahre 1897 auf Vorschlag von W. Möslinger folgende auf deutsche Weine bezügliche Beschlüsse[4]):

a) Das erste jugendliche Stadium des Weines ausgenommen, sollen deutsche Weißweine hinsichtlich der flüchtigen Säuren als normal gelten, wenn sie nicht mehr als 0,09, deutsche Rotweine, wenn sie nicht mehr als 0,12 g flüchtige Säuren in 100 ccm aufweisen.

b) Als nicht mehr normal, aber noch nicht zu beanstanden sollen deutsche Weißweine gelten, welche zwar über 0,09, aber nicht über

---

[1]) W. Fresenius, Forschungsber. 1896, **3**, 370; P. Kulisch, Weinbau u. Weinhandel 1900, **18**, 295 u. 307; L. Grünhut, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, **6**, 927.

[2]) Vergl. W. Fresenius, Zsch. f. anal. Chemie 1897, **36**, 118; Forschungsber. über Lebensm. 1894, **1**, 453; A. Borntträger und G. Paris, Chem.-Ztg 1898, **22**, 172.

[3]) W. Möslinger, Forschungsber. über Lebensm. 1897, **4**, 339.

[4]) Forschungsber. über Lebensm. 1897, **4**, 339.

0,12, deutsche Rotweine, die zwar über 0,12, aber nicht über 0,16 g flüchtige Säuren in 100 ccm enthalten.

c) Deutsche Weißweine, die über 0,12, und deutsche Rotweine, die über 0,16 g flüchtige Säuren in 100 ccm enthalten, stellen keine normale Handelsware vor und sind gutachtlich in dieser Weise zu bezeichnen und zu beanstanden, auch dann, wenn die Kostprobe nichts Auffälliges ergibt.

d) Ein Weißwein oder Rotwein ist dann als „verdorben" im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes anzusehen, wenn bei einem Gehalte von über 0,12, bezw. 0,16 g flüchtige Säuren in 100 ccm auch die Kostprobe ganz zweifellos und überzeugend das Verdorbensein erweist.

e) Deutsche Edelweine und Weine, die länger als 10 Jahre im Fasse gelagert haben, werden von den Bestimmungen in a, b und c nicht getroffen. Die Beurteilung derselben nach ihrem Gehalte an flüchtigen Säuren hat unter Berücksichtigung der besonderen, von Fall zu Fall verschiedenen Verhältnisse zu geschehen.

Die Beanstandung eines Weines wegen eines zu hohen Gehaltes an flüchtigen Säuren erfolgt auf Grund des § 10, Ziffer 2, und § 11 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879, der das Verdorbensein des Weines zur Voraussetzung hat. Man muß daher feststellen, ob ein Wein durch Essigstich wirklich verdorben und ungenießbar geworden ist, und dies läßt sich nur durch die Geschmacksprobe feststellen; die Bestimmung der flüchtigen Säuren ist nur als ein weiteres Beweismoment oder als Bestätigung des Befundes der Geschmacksprobe anzusehen.

26. Schweflige Säure.

Wiederholt sind Grenzzahlen für den zulässigen Gehalt des Weines an schwefliger Säure aufgestellt worden. Wesentlich verändert wurden die Verhältnisse durch die Feststellung, daß die schweflige Säure größtenteils in organischer Bindung im Weine enthalten ist und in diesem Zustande viel weniger gesundheitsschädlich sein soll. Auf Grund dieser Beobachtungen setzten die schweizerischen analytischen Chemiker die Grenzzahl für die freie schweflige Säure auf 20 mg und für die gebundene auf 200 mg im Liter fest. Eine Beanstandung eines Weines infolge seines Gehaltes an schwefliger Säure kann nur aus § 12, Ziffer 1 und § 14 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 erfolgen, also nur, wenn eine gesundheitsschädliche Beschaffenheit des Weines vorliegt. Dies ist von Fall zu Fall durch ärztliche Sachverständige zu entscheiden.

27. Chlor bezw. Kochsalz.

Der Chlorgehalt normaler Weine ist sehr gering, 0,001 bis 0,009 g in 100 ccm. In Weinen, die auf sehr kochsalzreichen Böden gewachsen sind,

finden sich erheblich größere Mengen Chlor[1]). Chlorverbindungen können in den Wein gelangen: durch Verwendung eines kochsalzhaltigen Schönungsmittels, beim „Entgipsen" mit Chlorbaryum oder Chlorstrontium, durch direkten Zusatz von Kochsalz zur Erhöhung des Aschengehaltes.

Eine gesetzliche Grenzzahl für den Kochsalzgehalt der Weine besteht zur Zeit im Deutschen Reiche nicht. Von einem gewöhnlichen Weine mit abnorm hohem Kochsalzgehalte muß man indessen einen Gesamtaschengehalt fordern, der die niedrigste zulässige Menge (0,13, bezw. 0,16 g in 100 ccm) um einen entsprechenden Betrag übersteigt.

28. Phosphorsäure.

Der Phosphorsäuregehalt schwankt innerhalb weiter Grenzen (0,004 bis 0,09 g in 100 ccm); Rotweine enthalten oft mehr Phosphorsäure als Weißweine. Die phosphatierten (an Stelle von Gips mit Calciumphosphat behandelten) Weine sind reich an Phosphaten. Die Phosphorsäure hat nur für die Beurteilung der Süßweine eine Bedeutung.

29. Mannit.

Mannit kommt in normalen Weinen nicht vor, er findet sich aber in kleinen Mengen in Weinen, die „zäh" oder „lang" geworden sind, und in großen Mengen in Weinen, die der Mannitgärung anheimgefallen sind, bei der ein Teil des Zuckers in Mannit verwandelt wird. Insbesondere in algerischen Weinen ist infolge einer fehlerhaften Gärung häufig eine beträchtliche Menge Mannit enthalten. Solche Weine sind nicht verfälscht, aber krank, nur wenig haltbar und verderben leicht.

30. Abrastol und sonstige im Weingesetz nicht genannte Konservierungsmittel, Farbstoffe u. s. w.

Für die Beurteilung des Zusatzes von Konservierungsmitteln u. s. w. zum Weine, die im Weingesetze nicht ausdrücklich aufgeführt sind, ist das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879 maßgebend. Es ist daher in jedem Falle festzustellen, ob der Zusatz zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr gemacht worden ist oder ob die Stoffe gesundheitsschädlich sind.

31. Stickstoff.

Der Stickstoffgehalt der Weine beträgt nach L. Weigert[2]) gewöhnlich 0,007 bis 0,09 g in 100 ccm; diese Grenzzahlen werden indessen

[1]) Fr. Turié, Journ. pharm. chim. [5], 1894, **30**, 151; E. Bayeau, Compt. rend. 1898, **126**, 1275.

[2]) Mitteil. Versuchsstation Klosterneuburg 1888, **5**, 87.

mitunter sowohl überschritten als auch unterschritten. Tresterweine sind meist arm, Hefenweine und namentlich Hefenpreßweine oft sehr reich an Stickstoff. Sehr hohen Stickstoffgehalt (mehr als 0,08 g in 100 ccm) findet man meist nur in feineren, extraktreichen Weinen.

32. Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoffgehalt eines Weines kann verursacht sein durch den Schwefelgehalt des Bodens, durch die Düngung, durch die Gegenwart von Schwefel im gärenden Moste (vom Schwefeln der Trauben gegen Oïdium Tuckeri herrührend), durch eine Zersetzung der Hefe und andere Zufälle. Er verleiht den Weinen den sogen. Böcksergeruch und -geschmack. Da es leicht ist, einen solchen Wein von Schwefelwasserstoff zu befreien und wieder genießbar zu machen (durch wiederholtes Abziehen oder Schwefeln), so gibt ein Schwefelwasserstoffgehalt im allgemeinen nur insoweit Veranlassung zur Beanstandung eines Weines, als darauf hinzuwirken ist, daß er so lange dem Genusse entzogen wird, als er schwefelwasserstoffhaltig ist.

33. Kalk.

Der Kalkgehalt der Weine unterliegt sehr großen Schwankungen; er beträgt etwa 0,003 bis 0,05 g in 100 ccm Wein. Durch Entsäuern mit kohlensaurem Kalk kann der Kalkgehalt des Weines erhöht werden.

34. Kali.

Unter den Mineralbestandteilen sowohl des Mostes als auch des Weines überwiegt das Kali stets ganz erheblich. Durch das Gipsen, das Phosphatieren und das Entsäuern des Weines mit kohlensaurem Kali wird der Kaligehalt mehr oder weniger, oft sehr stark erhöht. Der Kaligehalt normaler Weine schwankt etwa zwischen 0,02 und 0,21 g in 100 ccm.

35. Natron.

Im Gegensatz zum Kali ist der Natrongehalt der Weine stets gering; durch Zusatz von Kochsalz zu dem Weine wird er erhöht.

C. Beurteilung der Süßweine.

Man hat nichtkonzentrierte und konzentrierte Süßweine zu unterscheiden. Erstere werden durch Zusatz von Alkohol zu unvergorenem oder nur schwach angegorenem Most, wodurch die Gärung unterdrückt (der Most stumm gemacht) wird, oder durch Zusatz von Zucker zu ver-

gorenem Wein hergestellt. Die konzentrierten Süßweine werden aus Trockenbeeren (Rosinen) oder aus konzentriertem (eingekochtem oder im Vakuum eingedicktem) Most hergestellt; die Trockenbeeren werden entweder für sich ausgepreßt (man läßt auch den Saft freiwillig ausfließen) und vergoren oder mit gewöhnlichem Wein oder Most ausgezogen.

Je nach der Herstellungsweise ist die Zusammensetzung der Süßweine sehr verschieden. Die konzentrierten Süßweine enthalten neben Zucker auch die anderen nicht vergärbaren Extraktstoffe sowie die Mineralstoffe in weit größerer Menge als die gewöhnlichen Weine; namentlich sind sie durch einen höheren Phosphorsäuregehalt ausgezeichnet. Die nicht konzentrierten Süßweine zeigen dieses Verhalten nicht, sie kommen vielmehr in ihrer Zusammensetzung, abgesehen von dem Zucker- und Alkoholgehalte, den gewöhnlichen Weinen nahe. Die durch Alkoholisieren von Most hergestellten Süßweine enthalten, da eine Gärung fast nicht stattgefunden hat, nur wenig Glyzerin; die durch Zusatz von Zucker zu vergorenem Wein hergestellten Süßweine enthalten einen dem durch Gärung entstandenen Alkoholgehalte entsprechenden Glyzeringehalt. Nicht selten findet bei der Herstellung solcher Süßweine Zucker- und Alkoholzusatz statt.

Bei der Untersuchung der Süßweine kommt es darauf an, die eigentlichen konzentrierten Süßweine von den nicht konzentrierten minderwertigen zu unterscheiden und gegebenenfalls den Grad der Konzentration zu ermitteln. Die Merkmale des konzentrierten Süßweines sind oben bereits genannt: hoher zuckerfreier Extrakt- und Aschengehalt, insbesondere auch hoher Phosphorsäuregehalt. Bereits im Jahre 1886 hat die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie Beschlüsse in Bezug auf den zu fordernden Gehalt der Süßweine an zuckerfreiem Extrakt und Phosphorsäure gefaßt[1]); der damals festgesetzte Grenzwert für den zuckerfreien Extrakt ist jetzt nicht mehr maßgebend, da zur Bestimmung des Extraktgehaltes und des Zuckers jetzt andere Tabellen benutzt werden.

Eine besondere Stellung unter den konzentrierten Süßweinen nehmen der Tokayerwein und die übrigen österreichisch-ungarischen konzentrierten Süßweine ein. Sie sind besonders stark konzentriert und daher auch in der Regel reicher an zuckerfreiem Extrakt und an Phosphorsäure als die übrigen in Frage kommenden Süßweine; L. Röseler[2]) hat an der Hand eines großen Untersuchungsmaterials dargetan, daß ihr Phosphorsäuregehalt in der Regel mindestens 0,055 g in 100 ccm beträgt.

---

[1]) Bericht über die 5. Versamml. d. fr. Verein. bayer. Vertreter d. angew. Chemie zu Würzburg am 6. und 7. August 1886. Berlin 1887, Julius Springer. S. 41.

[2]) Zsch. f. anal. Chemie 1895, **34**, 354.

Bezüglich der Beurteilung der Süßweine hat die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie im Jahre 1897 auf Grund eines Vorschlages von W. Fresenius folgende Beschlüse gefaßt[1]):

1. Die Begutachtung der Süßweine hat sich in erster Linie darüber auszusprechen, ob ein konzentrierter Süßwein vorliegt oder nicht. Sie hat ferner auf Grund der analytischen Daten eine Charakterisierung der Herstellungsart zu geben. Wenn die auf diese Weise erkannte Herstellungsart mit der in dem Ursprungslande, aus dem der betreffende Wein seiner Benennung nach stammen soll, üblichen und erlaubten in Widerspruch steht, so hat Beanstandung einzutreten.

2. Als charakteristische Kennzeichen konzentrierter Süßweine sind hohes zuckerfreies Extrakt und hoher Gehalt an Phosphorsäure anzusehen. Für konzentrierte Süßweine sind in 100 ccm mindestens zu fordern 3 g zuckerfreies Extrakt[2]) (bei Ungarsüßweinen 3,5 g) und 0,03 g Phosphorsäure (bei Ungarsüßweinen 0,055).

3. Diese Kennzeichen sind nur in Verbindung mit der Gesamtanalyse zu benutzen.

4. Bei der Beurteilung der Süßweine ist der Glyzeringehalt von wesentlicher Bedeutung, um einen Schluß auf den Grad der Vergärung des Weines zu gestatten. Ein nicht sehr früh gespriteter Süßwein soll mindestens 6 g Mostgärungsalkohol in 100 ccm enthalten.

5. Die Bezeichnung Medizinalsüßwein hat keine wissenschaftliche Berechtigung, wenn sie aber gebraucht wird, so ist zu verlangen, daß ein konzentrierter Süßwein vorliegt.

Abgesehen von der Glyzerinbestimmung kann auch die getrennte Bestimmung der Dextrose und Lävulose in Süßweinen Aufschlüsse über die Art der Herstellung geben. Bei der Gärung wird von der Hefe zuerst und vorwiegend die Dextrose zerlegt, so daß ein teilweise vergorener Wein mehr Lävulose als Dextrose enthält. Wenn daher in einem Süßwein die Lävulose überwiegt, so ist anzunehmen, daß eine Vergärung, sei es von konzentriertem Traubensafte, sei es von künstlich zugesetztem Zucker, stattgefunden hat. In Süßweinen, die durch Alkoholzusatz zu Most oder durch Zuckerzusatz zu ausgegorenem Wein oder durch Ausziehen von Trockenbeeren mit fertigem Wein hergestellt sind, werden oft ungefähr gleiche Menge Dextrose und Lävulose enthalten sein.

Ein Alkoholzusatz ist bei vielen Süßweinen üblich, nach dem Weingesetze auch nicht zu beanstanden. Tokayerweine pflegen nicht mit Alkohol versetzt zu werden. Infolge des Gipsens sind die Süß- und

[1]) Forschungsber. über Lebensmittel 1897, 4, 300.

[2]) Indirektes Extrakt nach Halenke-Möslinger, Zucker als Invertzucker.

Südweine oft reich an Schwefelsäure; auch enthalten sie in der Regel reichlich flüchtige Säuren[1]). Die Gesamtsäure ist gewöhnlich nicht hoch.

Die in den Apotheken feilgehaltenen Südweine (Xeres, Portwein, Madeira, Marsala u. s. w.), sollen nach der Vorschrift des deutschen Arzneibuches in einem Liter 140 bis 200 ccm Alkohol enthalten.

Anhang.

Obst- und Beerenweine.

Auf Obst- und Beerenweine nimmt das Weingesetz vom 24. Mai 1901 nur im § 7 Bezug. Die im § 7 genannten, unter Nr. 11 bis 23 besprochenen Stoffe dürfen auch Obst- und Beerenweine nicht zugesetzt werden. Nach § 2 des Süßstoffgesetzes vom 7. Juli 1902 ist der Zusatz künstlicher Süßstoffe zu Obst- und Beerenweinen durchaus verboten, also auch nicht gegen Deklaration zulässig. Im übrigen ist bezüglich der Beurteilung der Obst- und Beerenweine das Nahrungsmittelgesetz vom 17. Mai 1879 maßgebend.

Die Untersuchung der Obst- und Beerenweine erfolgt im allgemeinen nach den für Traubenweine gebräuchlichen Verfahren.

Schaumweine.

Nach § 5 des Weingesetzes vom 24. Mai 1901 dürfen überstreckte Weine, Tresterweine, Hefenweine, Rosinenweine und eingedickter Most nicht zur Herstellung von Schaumwein verwendet werden, auch dürfen denselben künstliche Süßstoffe nicht zugesetzt werden (auch verboten durch das Süßstoffgesetz vom 7. Juli 1902). § 6 des Weingesetzes fordert die Bezeichnung des Landes, in dem der Schaumwein auf Flaschen gefüllt wurde, und für Obstschaumweine eine Deklaration.

Die Schaumweine enthalten infolge des Likörzusatzes mehr Alkohol als dem Glyzeringehalte entspricht. Sie sind häufig verhältnismäßig arm an zuckerfreiem Extrakt und namentlich an Mineralbestandteilen. L. Grünhut[2]) hatte daraus geschlossen, daß zur Herstellung der Schaumweine häufig stark gewässerte Weine angewendet würden. P. Kulisch[3]) wies indessen nach, daß diese bessonderen Verhältnisse durch die Beschaffenheit der verwendeten Claretmoste und die Art der Herstellung der Schaumweine (nochmalige Vergärung auf der Flasche und Verdünnung durch den Likörzusatz) bedingt sind. L. Grünhut erkannte dies auch später an[4]).

---

[1]) W. Fresenius, Forschungsber. über Lebensm. 1894, **1**, 449.
[2]) Zschr. f. anal. Chemie 1898, **37**, 231.
[3]) Zschr. angew. Chemie 1898, 573 und 610.
[4]) Weinbau u. Weinhandel 1898, **16**, 253.

Tab. I.

Alkoholtafel nach K. Windisch.

Spez. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozent Alkohol	Spez. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozent Alkohol	Spez. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozent Alkohol
1·0000	0·00	0·00	0·9912	4·95	6·24	0·9826	10·81	13·63
0·9998	0·11	0·13	0	5·08	6·40	4	10·96	13·82
6	0·21	0·27				2	11·12	14·01
4	0·32	0·40	0·9908	5·20	6·55	0	11·27	14·20
2	0·42	0·53	6	5·32	6·71			
0	0.53	0·67	4	5·45	6·86	0·9818	11·42	14·39
			2	5·57	7·02	6	11·57	14·58
0·9988	0·64	0·80	0	5·70	7·18	4	11·72	14·77
6	0·74	0·93				2	11·88	14·97
4	0·85	1·07	0·9898	5·83	7·34	0	12·03	15·16
2	0·96	1·20	6	5·95	7·50			
0	1·06	1·34	4	6·08	7·66	0·9808	12·19	15·36
			2	6·21	7·82	6	12·34	15·55
0·9978	1·17	1·48	0	6·34	7·99	4	12·50	15·75
6	1·28	1·61				2	12·65	15·95
4	1·39	1·75	0·9888	6·47	8·15	0	12 81	16·14
2	1·50	1·88	6	6·59	8·31			
0	1·60	2·02	4	6·73	8·48	0·9798	12·97	16·34
			2	6·86	8·64	6	13·13	16·54
0·9968	1·71	2·16	0	6·99	8·81	4	13·28	16·74
6	1·82	2·30				2	13·44	16·94
4	1·93	2·44	0·9878	7·12	8·98	0	13·60	17·14
2	2·04	2·58	6	7·26	9·15			
0	2·16	2·72	4	7·39	9·32	0·9788	13·76	17·34
			2	7·53	9·48	6	13·92	17·54
0·9958	2·27	2·86	0	7·66	9·66	4	14·08	17·74
6	2·38	3·00				2	14·23	17·94
4	2·49	3·14	0·9868	7·80	9.83	0	14·39	18·14
2	2·60	3·28	6	7·94	10·00			
0	2·72	3·42	4	8·07	10·17	0·9778	14·55	18·34
			2	8·21	10·35	6	14·71	18·54
0·9948	2·82	3·56	0	8·35	10·52	4	14·87	18·74
6	2·94	3·71				2	15·03	18·94
4	3·06	3·85	0·9858	8·49	10·70	0	15·19	19·14
2	3·17	4·00	6	8·63	10·88			
0	3·29	4·14	4	8·77	11·05	0·9768	15·35	19·34
			2	8·91	11·23	6	15·51	19·55
0·9938	3·40	4·29	0	8·98	11·41	4	15·67	19·75
6	3·52	4·43				2	15·83	19·95
4	3·64	4·58	0·9848	9·20	11·59	0	15·99	20·15
2	3·75	4·73	6	9·34	11·77			
0	3·87	4·88	4	9·49	11·95	0·9758	16·15	20·35
			2	9·63	12·14	6	16·31	20·55
0·9928	3·99	5·03	0	9·78	12·32	4	16·47	20·75
6	4·11	5·18				2	16·63	20·96
4	4·23	5·33	0·9838	9·92	12·50	0	16·79	21·16
2	4·35	5·48	6	10·07	12·69			
0	4·47	5·63	4	10·22	12·88	0.9748	16·95	21·36
			2	10·36	13·06	6	17·11	21·56
0·9918	4·59	5·78	0	10·52	13·25	4	17·27	21·76
6	4·71	5·93				2	17·42	21·96
4	4·83	6·09	0·9828	10·66	13·44	0	17·58	22·16

Spez. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozent Alkohol	Spez. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozent Alkohol	Spez. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozent Alkohol
0·9788	17·74	22·35	0·9698	20·81	26·22	0·9658	23·65	29·81
6	17·90	22·55	6	20·96	26·41	6	23·79	29·89
4	18·05	22·75	4	21·10	26 59	4	23·93	30·15
2	18·21	22·95	2	21·25	26·78	2	24·06	30·32
0	18·37	23·14	0	21·40	26·96	0	24·19	30·49
0·9728	18·52	23·34	0·9688	21·54	27·14	0·9648	24·33	30 66
6	18·68	23·54	6	21·69	27·33	6	24·46	30·82
4	18·84	23·73	4	21·83	27·51	4	24·59	30·99
2	18·99	23·93	2	21·98	27·69	2	24·73	31·16
0	19·14	24·12	0	22·12	27·87	0	24·85	31·32
0·9718	19·30	24·32	0·9678	22·26	28·05	0·9638	24·99	31·49
6	19·45	24·51	6	22·40	28·23	6	25·12	31·65
4	19·60	24·70	4	22·54	28·41	4	25·25	31·81
2	19·76	24·89	2	22·68	28·59	2	25·37	31·98
0	19·91	25·08	0	22·82	28·76	0	25·50	32·14
0·9708	20·06	25·27	0·9668	22·96	28·94	0·9628	25·63	32·30
6	20·21	25·47	6	23·10	29·10	6	25·76	32·46
4	20·36	25·66	4	23·24	29·29	4	25·88	32·62
2	20·51	25·84	2	23·38	29·45	2	26·01	32·78
0	20·66	26·03	0	23·52	29·64	0	26·13	32·93

Tab. II.

Zur Ermittelung der Zahl E, welche für die Wahl des bei der Extraktbestimmung des Weines anzuwendenden Verfahrens maßgebend ist; nach den Angaben der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission berechnet im Kaiserlichen Gesundheitsamte.

(Extrakttafel).

x	E	x	E	x	E	x	E	x	E
1·0000	0·00	1·0030	0·77	1·0060	1·55	1·0090	2·32	1·0120	3·10
2	0·05	2	0·82	2	1·60	2	2·38	2	3·15
4	0·10	4	0·87	4	1·65	4	2·43	4	3·20
6	0·15	6	0·93	6	1·70	6	2·48	6	3·26
8	0·20	8	0·98	8	1·76	8	2·53	8	3·31
1·0010	0·26	1·0040	1·03	1·0070	1·81	1·0100	2·58	1·0130	3·36
2	0·31	2	1·08	2	1·86	2	2·63	2	3 41
4	0·36	4	1·13	4	1·91	4	2·69	4	3·46
6	0·41	6	1·18	6	1·96	6	2·74	6	3·51
8	0·46	8	1·24	8	2·01	8	2·79	8	3·56
1·0020	0·52	1·0050	1·29	1·0080	2·07	1·0110	2·84	1·0140	3·62
2	0·57	2	1·34	2	2·12	2	2·89	2	3·67
4	0·62	4	1·39	4	2·17	4	2·94	4	3·72
6	0·67	6	1·45	6	2·22	6	3·00	6	3·77
8	0·72	8	1·50	8	2·27	8	3·05	8	3·82

x	E	x	E	x	E	x	E	x	E
1·0150	3·87	1·0250	6·46	1·0350	9·05	1·0450	11·65	1·0550	14·25
2	3·93	2	6·51	2	9·10	2	11·70	2	14·30
4	3·98	4	6·56	4	9·16	4	11·75	4	14·35
6	4·03	6	6·62	6	9·21	6	11·81	6	14·41
8	4·08	8	6·67	8	9·26	8	11·86	8	14·46
1·0160	4·13	1·0260	6·72	1·0360	9·31	1·0460	11·91	1·0560	14·51
2	4·19	2	6·77	2	9·36	2	11·96	2	14·56
4	4·24	4	6·82	4	9·42	4	12 01	4	14·61
6	4·29	6	6·88	6	9·47	6	12·06	6	14·67
8	4·34	8	6·93	8	9·52	8	12·12	8	14·72
1·0170	4·39	1·0270	6·98	1·0370	9·57	1·0470	12·17	1·0570	14·77
2	4·44	2	7·03	2	9·62	2	12·22	2	14·82
4	4·50	4	7·08	4	9·68	4	12·27	4	14·87
6	4·55	6	7·13	6	9·73	6	12·32	6	14·93
8	4·60	8	7·19	8	9·78	8	12·38	8	14·98
1·0180	4·65	1·0280	7·24	1·0380	9·83	1·0480	12·43	1·0580	15·03
2	4·70	2	7·29	2	9·88	2	12·48	2	15·08
4	4·75	4	7·34	4	9·93	4	12·53	4	15·14
6	4·81	6	7·39	6	9·99	6	12·58	6	15·19
8	4·86	8	7·45	8	10·04	8	12·64	8	15·24
1·0190	4·91	1·0290	7·50	1·0390	10·09	1·0490	12 69	1·0590	15·29
2	4·96	2	7·55	2	10·14	2	12·74	2	15·35
4	5·01	4	7·60	4	10·19	4	12·79	4	15·40
6	5·06	6	7·65	6	10·25	6	12·84	6	15·45
8	5·11	8	7·70	8	10·30	8	12·90	8	15·50
1·0200	5·17	1·0300	7·76	1·0400	10·35	1·0500	12·95	1·0600	15·55
2	5 22	2	7·81	2	10·40	2	13·00	2	15·61
4	5·27	4	7 86	4	10·45	4	13·05	4	15·66
6	5·32	6	7·91	6	10·51	6	13·10	6	15·71
8	5·38	8	7 97	8	10·56	8	13·15	8	15·76
1·0210	5·43	1·0310	8·02	1·0410	10·61	1·0510	13·21	1·0610	15 81
2	5·48	2	8·07	2	10·66	2	13·26	2	15·87
4	5·53	4	8·12	4	10·71	4	13·31	4	15·92
6	5·58	6	8·17	6	10·76	6	13·36	6	15·97
8	5·64	8	8·22	8	10·82	8	13·42	8	16·02
1·0220	5·69	1·0320	8·27	1·0420	10·87	1·0520	13·47	1·0620	16·07
2	5·74	2	8·33	2	10·92	2	13·52	2	16·13
4	5·79	4	8·38	4	10·97	4	13·57	4	16·18
6	5·84	6	8·43	6	11·03	6	13·62	6	16·23
8	5·89	8	8·48	8	11·08	8	13·68	8	16·28
1·0230	5·94	1·0330	8·53	1·0430	11·13	1·0530	13·73	1·0630	16·33
2	6·00	2	8·59	2	11·18	2	13·78	2	16·39
4	6·05	4	8·64	4	11·23	4	13·83	4	16·44
6	6·10	6	8·69	6	11·28	6	13·89	6	16·49
8	6·15	8	8·74	8	11·34	8	13·94	8	16·54
1·0240	6·20	1·0340	8·79	1·0440	11·39	1·0540	13·99	1·0640	16·60
2	6·25	2	8·85	2	11·44	2	14·04	2	16·65
4	6·31	4	8·90	4	11·49	4	14·09	4	16·70
6	6·36	6	8·95	6	11·55	6	14·14	6	16·75
8	6·41	8	9·00	8	11·60	8	14·20	8	16·80

x	E	x	E	x	E	x	E	x	E
1·0650	16·86	1·0750	19·47	1·0850	22·09	1·0950	24·72	1·1050	27·35
2	16·91	2	19·52	2	22·15	2	24·78	2	27·41
4	16·96	4	19·58	4	22·20	4	24·82	4	27·46
6	17·01	6	19·63	6	22·25	6	24·88	6	27·51
8	17·07	8	19·68	8	22·30	8	24·93	8	27·57
1·0660	17·12	1·0760	19·73	1·0860	22·36	1·0960	24·99	1·1060	27·62
2	17·17	2	19·79	2	22·41	2	25·04	2	27·67
4	17·22	4	19·84	4	22·46	4	25·09	4	27·72
6	17·27	6	19·89	6	22·51	6	25·14	6	27·78
8	17·33	8	19·94	8	22·57	8	25·20	8	27·83
1·0670	17·38	1·0770	20·00	1·0870	22·62	1·0970	25·25	1·1070	27·88
2	17·43	2	20·05	2	22·67	2	25·30	2	27·93
4	17·48	4	20·10	4	22·72	4	25·36	4	27·99
6	17·54	6	20·15	6	22·78	6	25·41	6	28·04
8	17·59	8	20·20	8	22·83	8	25·46	8	28·09
1·0680	17·64	1·0780	20·26	1·0880	22·88	1·0980	25·51	1·1080	28·15
2	17·69	2	20·31	2	22·93	2	25·56	2	28·20
4	17·75	4	20·36	4	22·99	4	25·62	4	28·25
6	17·80	6	20·41	6	23·04	6	25·67	6	28·30
8	17·85	8	20·47	8	23·09	8	25·72	8	28·36
1·0690	17·90	1·0790	20·52	1·0890	23·14	1·0990	25·78	1·1090	28·41
2	17·95	2	20·57	2	23·20	2	25·83	2	28·46
4	18·01	4	20·62	4	23·25	4	25·88	4	28·51
6	18·06	6	20·68	6	23·30	6	25·93	6	28·57
8	18·11	8	20·73	8	23·35	8	25·99	8	28·62
1·0700	18·16	1·0800	20·78	1·0900	23·41	1·1000	26·04	1·1100	28·67
2	18·22	2	20·83	2	23·46	2	26·09	2	28·73
4	18·27	4	20·89	4	23·51	4	26·14	4	28·78
6	18·32	6	20·94	6	23·57	6	26·20	6	28·83
8	18·37	8	20·99	8	23·62	8	26·25	8	28·88
1·0710	18·43	1·0810	21·04	1·0910	23·67	1·1010	26·30	1·1110	28·94
2	18·48	2	21·10	2	23·72	2	26·35	2	28·99
4	18·53	4	21·15	4	23·77	4	26·41	4	29·04
6	18·58	6	21·20	6	23·83	6	26·46	6	29·09
8	18·63	8	21·25	8	23·88	8	26·51	8	29·15
1·0720	18·69	1·0820	21·31	1·0920	23·93	1·1020	26·56	1·1120	29·20
2	18·74	2	21·36	2	23·99	2	26·62	2	29·25
4	18·79	4	21·41	4	24·04	4	26·67	4	29·31
6	18·84	6	21·46	6	24·09	6	26·72	6	29·36
8	18·90	8	21·52	8	24·14	8	26·78	8	29·41
1·0730	18·95	1.0830	21·57	1·0930	24·20	1·1030	26·83	1·1130	29·47
2	19·00	2	21·62	2	24·25	2	26·88	2	29·52
4	19·05	4	21·67	4	24·30	4	26·93	4	29·57
6	19·10	6	21·73	6	24·35	6	26·99	6	29·62
8	19·16	8	21·78	8	24·41	8	27·04	8	29·68
1·0740	19·21	1·0840	21·83	1.0940	24·46	1·1040	27·09	1·1140	29·73
2	19·26	2	21·88	2	24·51	2	27·15	2	29·78
4	19·31	4	21·94	4	24·57	4	27·20	4	29·83
6	19·37	6	21·99	6	24·62	6	27·25	6	29·89
8	19·42	8	22·04	8	24·67	8	27·30	8	29·94
								1·1150	29·99

Bier.

Von

Prof. Dr. C. J. Lintner, München.

Bier ist ein vorherrschend aus Gerstenmalz, Wasser und Hopfen durch Gärung mittels Hefe hergestelltes Getränk. Besondere Biersorten (Weißbier), welche meist nur eine lokale Bedeutung besitzen, werden auch aus Weizenmalz, oder einem Gemenge von Gersten- und Weizenmalz hergestellt.

Andere stärkehaltige Rohmaterialien, wie Mais, Reis, Stärkemehl oder Zucker, zur Bierbereitung zu verwenden, ist nicht in allen Ländern gestattet.

Znm Zwecke der Bierbereitung wird das zerkleinerte Malz mit Wasser gemischt und die Mischung (Maische) allmählich auf 70—75° gebracht. Man erreicht diese Temperatur entweder dadurch, daß man einen bestimmten Anteil der Maische kocht und mit dem nicht gekochten vereinigt (Dekoktionsverfahren), oder dadurch, daß man gleich mit Wasser von höherer Temperatur einmaischt oder bei kaltem Einmaischen Wärme zuführt (Infusionsverfahren). Durch das Maischen werden die löslichen Bestandteile des Malzes ausgezogen (Zucker, stickstoffhaltige Bestandteile und Mineralstoffe) und das unlösliche Stärkemehl unter dem Einfluß der Diastase in Maltose und (Achroo-) Dextrine übergeführt. Die beim Maischen entstehende süße Flüssigkeit (Würze) wird von dem Ungelösten (den Trebern) getrennt und mit Hopfen gekocht. Die gehopfte Würze wird abgekühlt und mit Hefe zur Gärung angestellt. Man unterscheidet die Unter- und die Obergärung. Die Hauptmenge des Bieres wird auf dem Wege der Untergärung, welche in die Haupt- und Nachgärung zerfällt, mit Anwendung bestimmter Heferassen hergestellt. Die Hauptgärung verläuft bei 5—10° in offenen Gärbottichen, die Nachgärung, durch welche das Bier erst die Konsumreife erlangt, in Fässern bei einer Temperatur von 5—0°. Bei der Hauptgärung wird der Zucker der Bierwürze bis auf einen kleinen Rest in Alkohol und Kohlensäure

gespalten. Während der Nachgärung vollzieht sich die Klärung des Bieres und dessen Sättigung mit Kohlensäure.

Der Obergärung, welche bei 10—20° vor sich geht, bedient man sich vorzugsweise zur Herstellung des Weißbieres.

Das konsumreife Bier soll eine klare, gut moussierende und Schaum haltende, rein und prickelnd schmeckende Flüssigkeit von der Farbe des Biertypus, hellweingelb bis dunkelbraun, darstellen.

Rohmaterialien.

Wasser, Gerste (Weizen), Hopfen, sowie das aus der Gerste (Weizen) bereitete Malz; ferner Farbmalz.

Eine planmäßige Untersuchung derselben, insbesondere des Malzes, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung hauptsächlich maßgebend sind für das gute Gelingen des Brauprozesses, sowie für die gute Zusammensetzung des Bieres, bildet die beste Grundlage für die Betriebskontrolle. Neben der chemisch-technischen ist von nicht geringerer Bedeutung die mikroskopisch-biologische Betriebskontrolle, welche außerhalb des Rahmens des vorliegenden Werkes fällt. Es sei daher bezüglich letzterer auf P. Lindners „Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben", ferner A. Klöcker, „Die Gärungsorganismen in der Theorie und Praxis der Alkoholgärungsgewerbe" hingewiesen. (Vergl. auch Windisch, „Das chemische Laboratorium des Brauers." Berlin, Paul Parey).

Untersuchungsmethoden.

Wasser. Die Anforderungen, welche an das zum Bierbrauen zu verwendende Wasser gestellt werden müssen, entsprechen denjenigen an Trinkwasser. Die anzuwendenden Untersuchungsmethoden für Brauwasser sind dieselben wie für Trink- oder Nutzwasser. (Bd. I, S. 768. Vergl. auch S. 837.) Gröbere Verunreinigungen durch Salpeter- oder salpetrige Säure, Ammoniak, Phosphorsäure, Chlor, Schwefelwasserstoff sind, da sie auf starke Bodenverunreinigungen zurückzuführen sind, im Brauwasser zu beanstanden. Eisenhaltiges Brauwasser ist für die Zwecke der Mälzerei schlecht geeignet und gibt beim Brauen dunklere Biere. Kochsalzhaltiges Wasser wirkt bei der Malzbereitung, wenn die Gerste mit demselben geweicht war, verzögernd auf das Wachstum des Keimlings, als Bestandteil des Maischwassers soll Kochsalz günstig auf die Klärung und den Geschmack des Bieres einwirken. Dagegen ist besonders ein mäßig hoher Gipsgehalt in Brauwasser erwünscht. All zu weiches Brauwasser, in welchem die Hefe wegen Kalkmangels leicht degeneriert, pflegt man durch Zusatz von Gips künstlich zu härten (10 g Gips zum

Hektoliter Brauwasser). Ein sehr hoher Gipsgehalt erscheint dagegen bedenklich, da Biere aus gipsreichem Wasser größere Neigung zur Glutintrübung haben und beim Pasteurisieren starke Eiweißausscheidungen geben.

Hoher Gehalt an kohlensaurem Kalk und selbst sehr geringe Mengen von Natriumkarbonat bewirken durch die Lösung gewisser Hopfenbestandteile (Phlobaphene) ein Zufärben der Würze, so daß solches Wasser für die Herstellung heller Biere ungeeignet erscheint.

Der Keimgehalt eines Brauwassers soll gering sein, insbesondere soll es keine bierschädlichen Keime (Bakterien, wilde Hefen) enthalten, wenn es ungekocht zum Reinigen der Geräte benutzt wird. Durch Kochen werden die meisten der vorhandenen Organismen unschädlich gemacht und man kann daher ein durch Pilze stark verunreinigtes Wasser durch Kochen brauchbarer machen.

Ein chemisch einwandfreies Wasser ist stets noch biologisch auf seine Brauchbarkeit für Brauereizwecke zu untersuchen.

Hopfen. Der Hopfen im Sinne des Brauers besteht aus den reifen Fruchtständen der weiblichen Blüten, Hopfenkätzchen oder Zapfen der Hopfenpflanze (Humulus lupulus). Die Vor- und Deckblätter der Zapfen sind an den unteren und inneren Teilen mit einem hellgelben klebrigen Mehl, den sog. Lupulinkörnern, bedeckt. Das Lupulin ist ein Drüsensekret und hauptsächlich der Träger der aromatischen und bitteren Bestandteile des Hopfens. Die Qualität des Hopfens ist abhängig von der Provenienz, von den Kultur- und Witterungsverhältnissen, sowie von der Behandlung nach der Ernte. Das Aroma der geernteten Zapfen und ihre Beschaffenheit hinsichtlich Gestaltung, Reinheit und Gleichmäßigkeit der Farbe und Mehlgehalt bilden das praktische Kriterium für die Wertschätzung des Hopfens.

Die größte Sorgfalt muß dem Hopfen zugewendet werden, um ihn als Handelsware für unbestimmte Zeit mit allen seinen dem Brauer wichtigen Eigenschaften zu erhalten; denn der Hopfen ist sehr leicht tiefgreifenden und seine Brauchbarkeit aufhebenden Veränderungen unterworfen. Solche treten insbesondere rasch nach der Ernte ein, besonders bei feuchter Ernte, und wenn die Trocknung nicht in kürzester Zeit bewirkt worden ist. Man pflegt den Hopfen, wenn er bei feuchtem Erntewetter nicht natürlich lufttrocken gebracht werden kann, künstlich mittels Wärme in Trockenstuben und auf Darren zu trocknen und auch behufs besserer Konservierung zu schwefeln. Das letztere Mittel wird öfter dazu benützt, einem nicht farbschönen Hopfen ein besseres Ansehen zu verleihen, und wird daher von Brauern nicht immer gern gesehen.

Man unterscheidet die Hopfensorten nach der Provenienz und nach der Zeit der Reife (Früh- und Späthopfen). Die Provenienz ist maß-

gebend für gewisse spezifische Eigenschaften, insbesondere das Aroma. In der Provenienzbezeichnung liegt zugleich eine gewisse Bewertung des Hopfens und es gelten z. B. der böhmische Saazer, der bayrische Spalter, der englische „Goldings" von Kent als edelste Sorten. Im Handel findet sich auch die Bezeichnung „Lagerbierhopfen", welcher aber selten eine einheitliche Sorte, sondern meist eine Mischung aus zum Teil besserem mit oft sehr geringwertigem Hopfen bildet.

Die Beurteilung des Hopfens geschieht vornehmlich auf Grund einer mechanischen Prüfung nach Gestaltung des Zapfens, Mehlgehalt (Lupulin), Körnergehalt (Samen), Reinheit der Pflücke, Feuchtigkeit, Farbe und Geruch. Der Hopfen soll auch gesund sein, keine Parasiten sowie Schimmelpilze enthalten. Schlecht konservierter alter Hopfen besitzt einen ausgeprägten käsigen Geruch, das Mehl hat eine orangegelbe bis braune Farbe angenommen und ist harzig geworden, während es sonst ölig erscheint, desgleichen sind die Schuppen der Zapfen trocken harzig.

In der chemischen Zusammensetzung des Hopfens unterscheiden wir neben den allgemeinen Pflanzenbestandteilen wie Zellulose, Fett, Wachs, stickstofffreien Extraktstoffen und Mineralstoffen die spezifischen Hopfenbestandteile, auf deren Anwesenheit die Verwendung des Hopfens zum Bierbrauen beruht, wie das Hopfenöl, die Hopfenbittersäuren (α-Säure oder Humulon $C_{20}H_{32}O_5$, β-Säure oder Lupulinsäure $C_{25}H_{36}O_4$), die Hopfenharze (2 bittere Weichharze, α- und β-Harz und ein geschmackloses Hartharz, γ-Harz) und endlich den Hopfengerbstoff.

Über die wirksamen Bestandteile des Hopfens besteht noch keine vollkommene Klarheit und daher ist die chemische Prüfung desselben noch nicht in jenes Stadium der Sicherheit getreten, welche es ermöglichte, auf Grund der Bestimmung einzelner Bestandteile eine maßgebende Wertschätzung vorzunehmen.

Die Untersuchung des Hopfens beschränkt sich gewönlich auf die Bestimmung des Wassergehaltes und den Nachweis einer vorgenommenen Schwefelung. Die Wasserbestimmung kann durch Trocknen bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur zur Ausführung kommen, nachdem nachgewiesen ist, daß der durch Verdampfung von ätherischem Öl entstehende Fehler vernachlässigt werden kann. Man trocknet im Lufttrockenschrank 2—3 g Hopfen in Trockengläschen (7 cm hoch, 5 cm weit) 11 Stunden oder im Leuchtgasstrom in der Trockenente 4 Stunden. Die früher angewendete Trocknung im Vakuum über Schwefelsäure gibt zu niedrige Resultate (G. Barth, Zsch. f. d. ges. Brauwesen 1897, S. 153). Der Wassergehalt des Hopfens läßt sich auch mit dem Apparat von F. J. Hoffmann (zu beziehen von dem In-

stitut für Gärungsgewerbe in Berlin) bestimmen (Wochenschr. f. Brauerei 1903, S. 217).

Prüfung auf Schwefelung. Diese wird nach Aubry und Prior (Zsch. f. d. ges. Brauwesen 1883, S. 145 und Bayr. Brauerjourn. I, S. 661) mit einem wäßrigen Auszug aus 10 g zerkleinertem Hopfen mit 200 ccm destilliertem Wasser mittels der Heidenreichschen Methode durch Überführung des Schwefeldioxyds in Schwefelwasserstoff ausgeführt. Man bringt von dem filtrierten Auszug ca. 50 ccm in ein Glaskölbchen mit ca. 1,5 g schwefelfreiem Zink und 25 ccm chem. reiner Salzsäure von 1,125 spez. Gew. und bedeckt das Kölbchen entweder mit befeuchtetem Bleipapier oder einem in den Hals eingeschobenen Wattepfropf, der mit basischem Bleiacetat mäßig befeuchtet worden ist. Sofern der Hopfen geschwefelt war, tritt schon innerhalb einer halben Stunde deutliche, je nach dem Grade der Schwefelung mehr oder weniger starke Bräunung auf. Längeres Stehenlassen der Probe ist überflüssig und führt leicht zu Täuschungen, weil erwiesenermaßen auch bei nichtgeschwefeltem Hopfen später Schwefelreaktion auftritt. Weil in der Praxis häufig Gemische von geschwefeltem und ungeschwefeltem Hopfen vorkommen, ist es wesentlich, eine, wie oben angegeben, größere Quantität des Hopfens in Untersuchung zu nehmen, womit eine Beimengung von 1 Proz. geschwefeltem Hopfen noch erkannt werden kann.

Für die Beurteilung aus der chemischen Untersuchung können noch in Betracht kommen die Gerbsäure, der Gesamtharzgehalt und der Gehalt an Bitterstoffen (bittere Weichharze und Bittersäuren).

Bestimmung des Hopfengerbstoffs. Diese wird in einem heißbereiteten wäßrigen Auszug nach einer der üblichen Methoden ausgeführt. Die Eigenartigkeit der Hopfengerbsäure hat zur Folge, daß nach keiner Methode besonders befriedigende Resultate erzielt werden. Dies hat schon A. Ott (Zsch. f. d. ges. Brauwesen 1880, S. 201) auf Grund einer eingehenden, vergleichenden Untersuchung nachgewiesen. Später haben Hayduck (Wochenschr. f. Brauerei 1894, S. 411) der Gerbstoffbestimmung nach der von Schröder abgeänderten Löwenthalschen Methode mittels Hautpulver und G. Barth (Zsch. f. d. ges. Brauw. 1897, S. 167) derjenigen mittels Gelatinelösung nach Heron (The Journ. of the Feder. Inst. of Brewing 1896, S. 162) das Wort geredet. Letzteres Verfahren liefert die besten Resultate und soll hier kurz beschrieben werden. Als Titrierflüssigkeiten dienen 1. Kaliumpermanganatlösung, von welcher 31,6 ccm 10 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Oxalsäurelösung entsprechen. 2. Indigolösung: 5 g Indigokarmin werden in 500 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und zu 1 l verdünnt. 20 ccm dieser Lösung sollen 20 ccm der Permanganatlösug verbrauchen. 3. Gelatinelösung: 25 g feinste Gelatine werden 6 St. in 250 ccm Wasser

eingeweicht, dann bis zur Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, mit reinem Kochsalz gesättigt und mit einer gesättigten Kochsalzlösung zu einem Liter aufgefüllt, durchgeschüttelt und nach mehrtägigem Stehen blank filtriert. 4. Verdünnte Schwefelsäure: 50 g konz. Schwefelsäure in 1 Liter. Ausführung der Titration. Man bringt 10 g Hopfen, der vorher zerzupft oder auf einer kleinen Fleischhackmaschine zerkleinert wurde, in 900 ccm kochendes destilliertes Wasser und digeriert eine Stunde im kochenden Wasserbade. Sodann wird auf 15° abgekühlt, auf 1005 ccm aufgefüllt und möglichst blank filtriert.

50 ccm des Hopfenauszuges werden in einer Porzellanschale mit 20 ccm Indigolösung und 100 ccm dest. Wasser versetzt, dann läßt man die Permanganatlösung rasch aus einer Bürette unter kräftigem Umrühren zufließen, bis die Farbe in ein helles Goldgelb übergeht. Der Titer zwischen Permanganat und Indigo wird vorher durch Titration von 20 ccm Indigo in 500 ccm Wasser bestimmt. Nun werden 100 ccm des Hopfenauszuges mit 100 ccm Gelatinelösung und 50 ccm Schwefelsäure mit einem Teelöffel voll Kaolin gut durchgeschüttelt und möglichst blank filtriert. 100 ccm dieses Filtrates werden mit 20 ccm Indigolösung und 500 ccm dest. Wasser wie oben titriert. Aus der Differenz des verbrauchten Kaliumpermanganats vor und nach der Fällung durch Gelatine mit einer für Gelatine anzubringenden Korrektur wird der Gerbsäuregehalt als Oxalsäure ausgedrückt. Im allgemeinen besitzt ein Hopfen von guter Qualität auch einen hohen Gerbstoffgehalt, nämlich 4—6 Proz. in der Trockensubstanz.

Bestimmung der Gesamthopfenharze. Man verwendet 5 g Hopfen und extrahiert ihn mit Äther im Soxhletschen Extraktionsapparat wie üblich. Die durch den Äther ausgezogenen Harze bestehen aus den bitteren Weichharzen und dem geschmacklosen Hartharz; daneben finden sich stets noch kleine Mengen von Wachs im Ätherextrakt. Die Bestimmung des Gesamtharzes hat wenig Bedeutung, da das Hartharz, welches in nicht unbeträchtlicher Menge vorhanden ist, kaum in das Bier übergeht.

Hayduck erhielt aus frischem Hopfen 17,8 Proz. Ätherextrakt, 4,8 Proz. α-Harz, 8,0 Proz. β-Harz, 5,0 Proz. γ-Harz.

Bestimmung der Bitterstoffe. Nach Lintner (Zsch. f. d. ges. Brauwesen 1898, S. 407) lassen sich die Bitterstoffe im Hopfen, welche sauren Charakter besitzen, durch Titration mit Phenolphtalein als Indikator bestimmen. 10 g Hopfen werden in einem Kolben mit Marke bei 505 ccm (5 ccm entsprechen dem Volumen des Hopfens) mit 300 ccm Petroläther von 30—50° Siedepunkt während 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht, abgekühlt und mit Petroläther bis zur Marke aufgefüllt. Zur Titration verwendet man 100 ccm des filtrierten Auszuges, ent-

sprechend 2 g Hopfen. Man titriert mit alkoholischer $^1/_{10}$ N.-Kalilauge, nachdem man noch 80 ccm Alkohol von 96 Volumprozent und 10 Tropfen einer Phenolphtaleinlösung (1 : 100) hinzugefügt hat, bis die Flüssigkeit einen deutlichen Stich ins Rote zeigt. Durch einen blinden Versuch wird die Menge $^1/_{10}$ N.-KOH festgestellt, welche die Mischung von 100 ccm Petroläther und 80 ccm Alkohol für sich verbraucht, und von der Titration abgezogen. Das Ergebnis der Titration drückt man in Prozenten Lupulinsäure aus, indem man die verbrauchten Kubikzentimeter Normalalkali mit dem Faktor 0,4 multipliziert. Ein Molekül Alkali neutralisiert ein Molekül Lupulinsäure vom Molekulargewicht 400.

Guter Hopfen enthält 13—15 Proz. Bitterstoffe in der Trockensubstanz.

Der Aschengehalt ist unter Umständen zu beachten, weil manchmal das Einstreuen von Sand als Beschwerungsmittel benutzt wird. Es darf aber nicht unberücksichtigt gelassen werden, daß Hopfen vermöge seiner klebrigen Beschaffenheit sehr viel Flugsand aufnimmt und festhält. Letzterer befindet sich alsdann gewöhnlich tiefer in dem Zapfenschuppen steckend, während künstlich eingemischter Sand mehr auf der Oberfläche sitzt und auch leicht durch Abschlämmen erkannt werden kann. Der Aschengehalt soll 10 Proz. nicht überschreiten.

Andere Konservierungsmittel als schweflige Säure kommen für den Hopfen nicht in Betracht. Zu beachten ist indessen, daß der Hopfen häufig Borsäure als natürlichen Bestandteil enthält.

Gerste. Eine gute Malzgerste muß eine gesunde Beschaffenheit haben, der Geruch soll frisch, nicht dumpfig, die Farbe gleichmäßig und hell sein. Der Embryo (Keimling) soll lebensfähig sein, das Endosperm (Mehlkörper) voll und mehlreich, das Hektolitergewicht und Korngewicht dementsprechend hoch und die Spelzen nicht zu dick. Eine gute Malzgerste soll keine fremden Samenkörner enthalten und frei von verletzten Körnern sein, welche beim Mälzen Schimmel ansetzen. Die Beurteilung der Gerste erfolgt teils nach äußeren Merkmalen, teils auf Grund einer chemischen Untersuchung. Zur Beurteilung nach äußeren Merkmalen dient zunächst das Hektolitergewicht, das Tausendkörnergewicht, die Sortierung, die Prüfung auf Mehligkeit, die Keimfähigkeit und die Art der Keimung.

Die chemischen Bestandteile der Gerste sind Wasser, stickstoffhaltige Substanzen (fast ausschließlich Eiweißstoffe), Kohlenhydrate (Stärke, Zellulose, Hemizellulose, Gummikörper), Fett, Mineralstoffe mit Phosphaten.

Untersuchung der Gerste.

Dieser hat eine sorgfältige Probenahme vorauszugehen, um eine wirkliche Durchschnittsprobe zur Untersuchung zu erhalten. Das Hekto-

litergewicht wird mit einer Menge von mindestens $^1/_4$ l mittels des Reichsgetreideprobers oder des Brauerschen Getreideprüfers festgestellt. Das Hektolitergewicht der Braugerste schwankt im allgemeinen zwischen 56 und 72 kg. Mittelschwere Gersten haben ein Hektolitergewicht von 64—66 kg, schwere ein solches von 67—70 kg.

Zur Bestimmung des Tausendkörnergewichts werden je 500 Körner abgezählt, wozu man sich zweckmäßig des Kickelhaynschen Zählapparates bedient, gewogen und auf 1000 Körner berechnet. Das Gewicht wird auf Gerstentrockensubstanz bezogen. Es schwankt zwischen 30 und 50 g und liegt im Durchschnitt bei 40 g.

Sortierung. Diese gibt Aufschluß über die Größe und Gleichmäßigkeit des Kornes. Man bedient sich des Steineckerschen Apparates, welcher aus 3 Sieben von 2,8, 2,5 und 2,2 mm Schlitzweite besteht. Die Körner, welche auf den Sieben liegen bleiben, bezeichnet man als 1., 2. und 3. Sorte, das durch alle Siebe Durchgefallene als Ausputz. Gute Gerste soll möglichst wenig Ausputz und nicht zu viel Sorte III enthalten. Von Primagerste verlangt man 85—90 Proz. Sorte I und II und nicht mehr als 3 Proz. Ausputz.

Keimfähigkeit. Diese soll an einer nicht zu kleinen Probe bestimmt werden. Keimapparate, welche nur für die Aufnahme von 100 Körnern eingerichtet sind, geben unsichere Resultate. Der Aubrysche Keimapparat (Zsch. f. d. gesamte Brauwesen 1885, S. 77) eignet sich sehr gut zur Ausführung der Keimprobe und wird in brautechnischen Laboratorien allenthalben angewendet. Ein aus Blech gefertigter viereckiger Kasten mit Glasschubfenstern an der Vorder- und Rückseite und Luftöffnungen unten und oben trägt auf seitlich innen angebrachten Leisten die Glasplatten zur Aufnahme der Keimproben. Jede Keimprobe soll aus 500 Körnern bestehen, die zwischen befeuchtetem Löschpapier ausgebreitet werden. Man tut gut, je zwei solcher Proben aus 500 Körnern ein und derselben Gerste einzulegen. Der Keimkasten faßt mindestens zehn Proben und wird nach der Beschickung an einem mäßig warmen Orte aufgestellt. Die Proben sollen nicht allzu feucht gehalten werden. Die günstigste Temperatur zur Keimung ist 20°. Nach 72 Stunden werden die gekeimten Körner herausgezählt. Der prozentuale Ausdruck für die nach dieser Zeit ausgekeimten Gerstenkörner wird mit Keimungsenergie bezeichnet. Gute Braugerste soll eine Keimungsenergie von mindestens 95 Proz. besitzen. Keimfähigkeit ist der Ausdruck für die überhaupt, wenn auch erst in einem längeren Zeitraum, unter den geschaffenen Bedingungen im Keimkasten auskeimenden Körner.

Eine allzu energische Keimentwicklung ist nicht erwünscht und wird mit „hitzig“ in der Technik bezeichnet, weil damit eine stärkere

Wärmeentwicklung verbunden ist und verschiedene Nachteile daraus entspringen. Veranlaßt ist sie hauptsächlich durch einen sehr hohen Stickstoffgehalt der Gerste. Frisch geerntete Gerste keimt meist träge. Die Keimbestimmung gibt daher in diesem Fall kein zuverlässiges Resultat. Erst nach einer gewissen Lagerung wird die Keimungsenergie normal. Man hat gefunden, daß durch mehrstündiges Trocknen bei 30° die Keimreife wesentlich beschleunigt werden kann.

Das Spelzengewicht wird nach Luff (Zsch. f. d. ges. Brauwesen 1898, S. 485) in folgender Weise festgestellt. Man wiegt 50 Körner genau ab, bringt sie nebst 10 ccm eines 5-proz. Ammoniaks in ein starkwandiges Fläschchen (Arzneiflasche), verschließt es mit einem Korke, stellt es ins Wasserbad, erhitzt bis auf 80° und beläßt eine Stunde bei dieser Temperatur. Dann werden von den Körnern die Spelzen abgenommen, die sich leicht lösen lassen; man trocknet sie bei 100° und wiegt sie nach dem Erkalten im Exsikkator. Zu dem erhaltenen Gewicht wird $^1/_{12}$ addiert, entsprechend dem bei der Ammoniakbehandlung entstandenen Gewichtsverlust. Wasserfreie Gerste liefert zwischen 8 und 10 Proz. Spelzen.

Mehligkeit. Die Beschaffenheit des Endosperms (Mehlkörpers) wird durch die Schnittprobe ermittelt. Es werden eine größere Anzahl von Körnern mittels besonderer Schneidevorrichtungen, sog. Farinatome, in der Mitte quer zur Längsachse durchschnitten. Nach dem Aussehen der Schnittfläche unterscheidet man mehlige, glasige und halbglasige Körner. Mehlige Gerste wird im allgemeinen vorgezogen; es ist jedoch zu beachten, daß es eine gutartige Glasigkeit gibt, die beim Weichen und darauf folgenden Trocknen der Gerste verschwindet. Man pflegt daher nach 24-stündigem Weichen und Trocknen der Gerste eine neue Schnittprobe zu machen. Wenn die überwiegende Mehrzahl der Körner nun mehlig geworden, ist die ursprüngliche Glasigkeit nicht bedenklich. (Schneideapparate von Pohl, Grobecker, Printz u. a.)

Wassergehalt. Der Wassergehalt der Gerste wird durch Trocknen von ca. 5 g des geschroteten Materiales bei 105° in einem Trockenschranke mit guter Lüftung ermittelt. Es ist bei der Bestimmung des Wassergehaltes ganz besonders auf eine gute Durchschnittsprobe zu sehen, weil der Wassergehalt der Körner unter sich sehr variieren kann. Dies ist ganz besonders bei noch nicht genügend gelagerter Ware der Fall und bei Gersten mit sehr ungleich großen Körnern.

Zur raschen Wasserbestimmung in einer einzelnen Gerstenprobe empfiehlt sich der Apparat von F. J. Hoffmann (zu beziehen mit Gebrauchsanweisung vom Institut für Gärungsgewerbe Berlin).

Stickstoff. Der Stickstoffgehalt der Gerste wird nach Kjeldahl in allgemein üblicher Weise festgestellt (vergl. Bd. II, S. 449 ff.). Zur

Aufschließung soll keine zu kleine Quantität Gerste — mindestens 2 g — angewendet werden und man bedient sich dazu zweckmäßig der getrockneten Probe aus der Wasserbestimmung. Der gefundene Stickstoff wird durch Multiplikation mit dem Faktor 6,25 in Proteinstoffe umgerechnet. Eine gute Braugerste soll keinen hohen Proteingehalt haben. Erfahrungsgemäß bewegen sich die besten Braugersten im Proteingehalt zwischen 8 und 11 Proz. Stickstoffreichere Braugersten erfordern besondere Vorsicht bei der Malzbereitung, die auf die Entfernung eines größeren Anteiles der Stickstoffverbindungen hinzuarbeiten hat, um Malze zu gewinnen, deren Extrakt haltbare Biere liefert. Gersten mit hohem Proteingehalt geben meist extraktarme Malze.

Stärkemehl. Die Bestimmung des Stärkegehaltes der Gerste kann nach den S. 520 ff. angegebenen Methoden ausgeführt werden.

In der Regel schließt man bei $3^1/_2$ Atmosphären im Dampftopf auf, filtriert und invertiert mit Salzsäure. Die Dextrose rechnet man mit dem Faktor 0,9 auf Stärke um.

Extraktbestimmung in der Gerste. 25 g fein gemahlene Gerste werden mit 50 ccm Wasser und 25 ccm klar filtrierten Malzauszuges bei einer Temperatur von 45° gemaischt. Auf dieser Temperatur hält man 10 Minuten und geht dann in 25 Minuten auf 70°. Nun kocht man 2 Minuten lang auf und kühlt auf 50° ab. Darauf setzt man abermals 50 ccm Malzauszug zu, hält 10 Minuten bei 45—50° und geht in 10 Minuten auf 70°. Bei 70° hält man bis zum Verschwinden der Jodreaktion (10—15 Minuten). Nach dem Abkühlen füllt man auf 225 g auf und verfährt wie bei der Malzanalyse.

Der Malzauszug wird durch $^1/_2$-stündiges Digerieren von 1 Teil hellem Malz mit 4 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur bereitet und klar filtriert.

Bei Berechnung des Extraktgehaltes der Gerste ist der im verwendeten Malzauszug abzuziehen. Zur Bestimmung des Extraktgehaltes im Malzauszug werden etwa 80 g desselben aufgekocht und mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht gebracht. Vom Filtrat bestimmt man das spezifische Gewicht mittels Pyknometer bei 17,5°. Den demselben entsprechenden Extraktwert entnimmt man der Ballingschen Tabelle S. 681 ff.

Die Extraktbestimmung ist für die Bewertung der Gerste insofern von Bedeutung, als sie annähernd denselben Wert liefert wie die Extraktbestimmung in dem aus der betreffenden Gerste erzeugten Malz. (Vergl. Merz, Wochenschrift für Brauerei 1904, S. 105).

Mineralstoffe. Die Aschebestimmung ergibt nach der üblichen Methode der Einäscherung organischer Stoffe den Gesamtgehalt an Mineralstoffen (durchschnittlich 2,5 Proz. lfttr.). Bei Gerste ist der Gehalt der Asche an Phosphaten von einiger Bedeutung, weil diese in

der Bierbereitung als Nährstoffe der Hefe eine Rolle spielen. Man bestimmt die Phosphorsäure in einer gesonderten, mit Ätzbaryt eingeäscherten Probe nach der Molybdänmethode.

Prüfung der Gerste auf Schwefelung. In Jahren ungünstigen Erntewetters wird die Farbe der Gerstenkörner mehr oder weniger dunkel, und um diesen, bei der praktischen Beurteilung schwerwiegenden Fehler aufzuheben, greift man zur Schwefelung, indem man auf die Gerste die Dämpfe von verbrennendem Schwefel einwirken läßt. Solche Gerste ist zwar selten in ihrer Keimfähigkeit wesentlich geschädigt, doch ist sie gewöhnlich von einer ihrem Aussehen nicht entsprechenden untergeordneten Qualität. Der Nachweis der schwefligen Säure wird in derselben Weise wie beim Hopfen ausgeführt; aber die Erfahrung hat gezeigt, daß er dadurch nicht immer gelingt, mindestens nur dann, wenn sehr stark geschwefelt war. Um sicher zu gehen, soll man eine größere Menge — 100—200 g — mit Wasser und etwas Phosphorsäure destillieren und das Destillat in Jodlösung auffangen. Im Destillat wird alsdann die schweflige Säure als Schwefelsäure gefunden. Dieses Destillat kann auch zur quantitativen Bestimmung der vorhandenen Schwefelsäure dienen, welche aus der schwefligen Säure entstanden ist.

Malz. Man unterscheidet hauptsächlich drei Typen von Darrmalz für Brauzwecke, 1. helles Malz, welches auch Pilsener genannt wird, keinen Röstgeschmack besitzt und hell-gelbe oder hell-gelbgrüne Würzen gibt, 2. mittelfarbiges, sog. Wiener Malz, mit schwachem Aroma und wein- bis goldgelbe Würze liefernd, 3. dunkles, sogenanntes bayerisches Malz für dunkle Biere mit ausgesprochenem Röstgeschmack und dunkelgoldgelbe Würze liefernd.

Die Untersuchung des Malzes wird nach den von den Versuchsstationen Berlin, Hohenheim, München, Nürnberg, Weihenstephan, Wien und Zürich vereinbarten und auf dem 5. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903 gutgeheißenen Methoden ausgeführt.

Die Menge des zur Analyse einzusenden Malzes soll mindestens 500 g betragen und einer wirklichen Durchschnittsprobe entsprechen. Die Verpackung muß derart sein, daß eine Veränderung des Malzes insbesondere hinsichlich des Wassergehaltes ausgeschlossen ist.

Die Untersuchung zerfällt in eine mechanische und eine chemische.

Mechanische Analyse.

a) Hektolitergewicht. Dieses ist mit dem neuen Getreideprober (der von der deutschen Normal-Eichungskommission eingeführten Getreidewage) vorläufig ohne Korrektur auszuführen.

Das Hektolitergewicht eines guten Darrmalzes beträgt gewöhnlich 50—54 g, kann sich aber auch bei Verarbeitung von schweren Gersten

auf 56 kg und darüber erheben. Im allgemeinen schätzt man am Malze mehr ein niedriges Hektolitergewicht, welches auf eine gute Lockerung des Mehlkörpers hindeutet. Bei guter Auflösung und Extraktausbeute ist aber auch ein hohes Hektolitergewicht nicht zu beanstanden.

b) Das Tausendkörnergewicht ist mindestens zweimal mit je 500 Körnern zu ermitteln. Das erhaltene Gewicht ist auf Malztrockensubstanz zu berechnen. Es gibt, verglichen mit dem Tausendkorngewicht der Gerste, wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung des Mälzungsschwandes.

c) Größe der Körner. Diese wird durch Sortieren wie bei der Gerste ermittelt. Malz soll so gut wie keinen Ausputz geben.

d) Beschaffenheit des Mehlkörpers, durch die Schnittprobe auszuführen wie bei Gerste. Es wird in Prozenten angegeben der Gehalt an mürben, harten, halb- und ganzglasigen, weißen, gelblichen und braunen Körnern. Die Schnittflächen sollen bei hellen Malzen mehlig weich, nicht glasig oder hart, oder mit glasigem harten Rand versehen sein. Bei dunklen Malzen sollen die Schnittflächen mehlig und höchstens gelblich, nicht stark gebräunt oder gar braun glasig sein. Glasige oder auch nur harte Malzkörner geben in der Brauerei schlechte Ausbeuten.

e) Die Blattkeimentwickelung wird durch Abheben der Spelze an der alsdann sichtbaren Rinne erkannt, die der vorgeschobene Blattkeim bildet. Es sind mindestens 200 Körner zu untersuchen. Man gibt in Prozenten an: Blattkeime unter $^1/_2$, von $^1/_2$, $^2/_3$, $^3/_4$, $^1/_1$ und über $^1/_1$ Kornlänge.

Das Malz soll weder Körner mit Blattkeimlänge unter $^1/_2$ noch über $^1/_1$ enthalten. Bei hellem Malz sollen 70 Proz., bei dunkelem 80 Proz. der Körner Blattkeime von $^2/_3$—$^3/_4$ Kornlänge besitzen.

f) Die Prüfung auf Reinheit des Malzes erstreckt sich auf verletzte Körner, Schimmel, Unkraut, sonstige Verunreinigungen, sowie auf den Geruch.

Chemische Analyse.

a) Wasser. Zur Bestimmung des Wassergehaltes im lufttrockenen Malze werden ca. 5 g Malz zerkleinert, in einem Wägegläschen sofort gewogen und im gut ventilierten Trockenschrank bei einer Temperatur von 105° oder in einem Vakuumapparat getrocknet. Die Trocknungsdauer darf 4 Stunden nicht überschreiten. Wägegläschen mit eingeriebenem Stöpsel sollten bei 5—6 cm Höhe einen Durchmesser von 3,5 cm besitzen. Der Wassergehalt soll auch bei gelagertem Malz 6 Proz. nicht übersteigen.

b) Extraktausbeute. Diese kann bestimmt werden im Feinmehl oder im Grobschrot.

Feinmehl ist ein Mahlgut, welches nach einmaligem Durchgang durch die Mühle mindestens 85 Proz. Mehl auf dem Vogelschen Sortiersieb bei 5 Minuten langem Schütteln mit 340—360 Touren pro Minute liefert.

Zum Maischversuch werden 51 g Malz gemahlen und davon genau 50 g im Maischbecher abgewogen.

Grobschrot wird mit der Laboratoriums-Seckmühle bei Stellung 25 hergestellt.

Das Extrakt bestimmt man durch einen Maischversuch im kleinen: 50 g Malzmehl bezw. Schrot werden mit 200 ccm Wasser von 45° eingemaischt und im Wasserbade bei dieser Temperatur genau $^1/_2$ Stunde gehalten. Sodann wird die Temperatur in 25 Minuten auf 70° gebracht, und zwar derart, daß die Temperatursteigerung gleichmäßig 1 Grad in der Minute beträgt. Bei 70° wird eine Stunde verweilt.

Man bedient sich zweckmäßig eines Maischapparates mit mechanischem Rührwerk. Zu schnelles und ungleichmäßiges Rühren ist zu vermeiden.

10 Minuten nach Erreichung der Temperatur von 70° prüft man mit Jodlösung (1,276 g Jod und 4 g Jodkalium in 1 l Wasser) auf unverzuckerte Stärke und wiederholt die Prüfung alle 5 Minuten bis zum Verschwinden der Jodreaktion. Die Zeit von Erreichung der Abmaischtemperatur bis zum Verschwinden der Jodreaktion wird als Verzuckerungszeit angegeben.

Zur Ausführung der Jodprobe bringt man mittels eines Glasstabes einen Tropfen Maische auf eine Gipslamelle oder weiße Porzellanplatte und setzt Jodlösung zu. Die Verzuckerung ist beendet, wenn kein Farbenumschlag mehr eintritt.

Die fertige Maische wird mit 200 ccm kalten Wassers vermischt, rasch auf ca. 17° abgekühlt und auf der Wage durch Zusatz von Wasser auf 450 g gebracht.

Die gewogene und gründlich durchgerührte Maische wird nunmehr auf ein zur Aufnahme der ganzen Maische genügend großes, nicht befeuchtetes Faltenfilter gegossen und in eine trockene Flasche bei bedecktem Trichter filtriert. Sobald 100 ccm Würze abgelaufen sind, werden diese zurückgegossen; dann läßt man die Würze ganz ablaufen.

Die Dichte der Würze wird bei 17,5° mit enghalsigem Pyknometer (50 g-Fläschchen) bestimmt und der dem spezifischen Gewicht entsprechende Extraktwert der Ballingschen Tabelle entnommen. Ist e = der Extraktgehalt der Würze in Graden Balling und w = der Wassergehalt des Malzes, so berechnet sich die Extraktausbeute E aus dem lufttrockenen Malze nach der Formel

$$E = \frac{e \,.\, (800 + w)}{100 - e} \text{ Proz.}$$

Die Extraktausbeute wird stets auch auf Malztrockensubstanz berechnet.

Tabelle

zur Reduktion der spezifischen Gewichte auf Saccharometerprozente nach Balling. T = 17,5° C.

Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Prozent
1·0000	0·000	1·0043	1·075	1·0086	2·150	1·0129	3·225	1·0172	4·300
1	025	44	100	87	175	1·0130	250	173	325
2	050	45	125	88	200	131	275	174	350
3	075	46	150	89	225	132	300	175	375
4	100	47	175	1·0090	250	133	325	176	400
5	125	48	200	91	275	134	350	177	425
6	150	49	225	92	300	135	375	178	450
7	175	1·0050	250	93	325	136	400	179	475
8	200	51	275	94	350	137	425	1·0180	500
9	225	52	300	95	375	138	450	181	525
1·0010	250	53	325	96	400	139	475	182	550
11	275	54	350	97	425	1·0140	500	183	575
12	300	55	375	98	450	141	525	184	600
13	325	56	400	99	475	142	550	185	625
14	350	57	425	1·0100	500	143	575	186	650
15	375	58	450	101	525	144	600	187	675
16	400	59	475	102	550	145	625	188	700
17	425	1·0060	500	103	575	146	650	189	725
18	450	61	525	104	600	147	675	1·0190	750
19	475	62	550	105	625	148	700	191	775
1 0020	500	63	575	106	650	149	725	192	800
21	525	64	600	107	675	1·0150	750	193	825
22	550	65	625	108	700	151	775	194	850
23	575	66	650	109	725	152	800	195	875
24	600	67	675	1·0110	750	153	825	196	900
25	625	68	700	111	775	154	850	197	925
26	650	69	725	112	800	155	875	198	950
27	675	1·0070	750	113	825	156	900	199	975
28	700	71	775	114	850	157	925	1·0200	5·000
29	725	72	800	115	875	158	950	201	025
1·0030	750	73	825	116	900	159	975	202	050
31	775	74	850	117	925	1·0160	4·000	203	075
32	800	75	875	118	950	161	025	204	100
33	825	76	900	119	975	162	050	205	125
34	850	77	925	1·0120	3·000	163	075	206	150
35	875	78	950	121	025	164	100	207	175
36	900	79	975	122	050	165	125	208	200
37	925	1·0080	2·000	123	075	166	150	209	225
38	950	81	025	124	100	167	175	1·0210	250
39	975	82	050	125	125	168	200	211	275
1·0040	1·000	83	075	126	150	169	225	212	300
41	025	84	100	127	175	1·0170	250	213	325
42	1·050	85	2·125	128	3·200	171	4·275	214	5·350

Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Saccharr.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Saccharr.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Saccharr.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Saccharr.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Saccharr.-Anzeige in Prozent
1·0215	5·375	1·0262	6·536	1·0309	7·681	1·0356	8·828	1·0403	9·975
216	400	263	560	1·0310	706	357	853	404	10·000
217	425	264	584	311	731	358	877	405	023
218	450	265	609	312	756	359	901	406	047
219	475	266	633	313	780	1·0360	925	407	071
1·0220	500	267	657	314	804	361	950	408	095
221	525	268	681	315	828	362	975	409	119
222	550	269	706	316	853	363	9·000	1·0410	142
223	575	1·0270	731	317	877	364	024	411	166
224	600	271	756	318	901	365	048	412	190
225	625	272	780	319	925	366	073	413	214
226	650	273	804	1·0320	950	367	097	414	238
227	675	274	828	321	975	368	122	415	261
228	700	275	853	322	8·000	369	146	416	285
229	725	276	877	323	024	1·0370	170	417	309
1·0230	750	277	901	324	048	371	195	418	333
231	775	278	925	325	073	372	219	419	357
232	800	279	950	326	097	373	244	1·0420	381
233	825	1·0280	975	327	122	374	268	421	404
234	850	281	7·000	328	146	375	292	422	428
235	875	282	024	329	170	376	316	423	452
236	900	283	048	1·0330	195	377	341	424	476
237	925	284	073	331	219	378	365	425	500
238	950	285	097	332	244	379	389	426	523
239	975	286	122	333	268	1·0380	413	427	547
1·0240	6·000	287	146	334	292	381	438	428	571
241	024	288	170	335	316	382	463	429	595
242	048	289	195	336	341	383	488	1·0430	619
243	073	1·0290	219	337	365	384	512	431	642
244	097	291	244	338	389	385	536	432	666
245	122	292	268	339	413	386	560	433	690
246	146	293	292	1·0340	438	387	584	434	714
247	170	294	316	341	463	388	609	435	738
248	195	295	341	342	488	389	633	436	761
249	219	296	365	343	512	1·0390	657	437	785
1·0250	244	297	389	344	536	391	681	438	809
251	268	298	413	345	560	392	706	439	833
252	292	299	438	346	584	393	731	1·0440	857
253	316	1·0300	463	347	609	394	756	441	881
254	341	301	488	348	633	395	780	442	904
255	365	302	512	349	657	396	804	443	928
256	389	303	536	1·0350	681	397	828	444	952
257	413	304	560	351	706	398	853	445	976
258	438	305	584	352	731	399	877	446	11·000
259	463	306	609	353	756	1·0400	901	447	023
1·0260	488	307	633	354	780	401	925	448	047
261	6·512	308	7·657	355	8·804	402	9·950	449	11·071

Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent
1·0450	11·095	1·0497	12·214	1·0544	13·333	1·0591	14·452	1·0638	15·557
451	119	498	238	545	357	592	476	639	581
452	142	499	261	546	381	593	500	1·0640	604
453	166	1·0500	285	547	404	594	523	641	627
454	190	501	309	548	428	595	547	642	650
455	214	502	333	549	452	596	571	643	674
456	238	503	357	1·0550	476	597	595	644	697
457	261	504	381	551	500	598	619	645	721
458	285	505	404	552	523	599	642	646	744
459	309	506	428	553	547	1·0600	666	647	767
1·0460	333	507	452	554	571	601	690	648	790
461	357	508	476	555	595	602	714	649	814
462	381	509	500	556	619	603	738	1·0650	837
463	404	1·0510	523	557	642	604	761	651	860
464	428	511	547	558	666	605	785	652	883
465	452	512	571	559	690	606	809	653	907
466	476	513	595	1·0560	714	607	833	654	930
467	500	514	619	561	738	608	857	655	953
468	523	515	642	562	761	609	881	656	976
469	547	516	666	563	785	1·0610	904	657	16·000
1·0470	571	517	690	564	809	611	928	658	023
471	595	518	714	565	833	612	952	659	046
472	619	519	738	566	857	613	976	1·0660	070
473	642	1·0520	761	567	881	614	15·000	661	093
474	666	521	785	568	904	615	023	662	116
475	690	522	809	569	928	616	046	663	139
476	714	523	833	1·0570	952	617	070	664	162
477	738	524	857	571	976	618	093	665	186
478	761	525	881	572	14·000	619	116	666	209
479	785	526	904	573	023	1·0620	139	667	232
1·0480	809	527	928	574	047	621	162	668	255
481	833	528	952	575	071	622	186	669	278
482	857	529	976	576	095	623	209	1·0670	302
483	881	1·0530	13·000	577	119	624	232	671	325
484	904	531	023	578	142	625	255	672	348
485	928	532	047	579	166	626	278	673	371
486	952	533	071	1·0580	190	627	302	674	395
487	976	534	095	581	214	628	325	675	418
488	12·000	535	119	582	238	629	348	676	441
489	023	536	142	583	261	1·0630	371	677	464
1·0490	047	537	166	584	285	631	395	678	488
491	071	538	190	585	309	632	418	679	511
492	095	539	214	586	333	633	441	1·0680	534
493	119	1·0540	238	587	357	634	464	681	557
494	142	541	261	588	381	635	488	682	581
495	166	542	285	589	404	636	511	683	604
496	12·190	543	13·309	1·0590	14·428	637	15·534	684	16·627

Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Prozent
1·0685	16·650	1·0709	17·204	1·0733	17·750	1·0757	18·295	1·0781	18·841
686	674	1·0710	227	734	772	758	318	782	863
687	697	711	250	735	795	759	340	783	886
688	721	712	272	736	818	1·0760	363	784	909
689	744	713	295	737	841	761	386	785	931
1·0690	767	714	318	738	863	762	409	786	954
691	790	715	340	739	886	763	431	787	977
692	814	716	363	1·0740	909	764	454	788	19·000
693	837	717	386	741	931	765	477	789	022
694	860	718	409	742	954	766	500	1·0790	045
695	883	719	431	743	977	767	522	791	067
696	907	1·0720	454	744	18·000	768	545	792	090
697	930	721	477	745	022	769	569	793	113
698	953	722	500	746	045	1·0770	590	794	136
699	976	723	522	747	067	771	613	795	158
1·0700	17·000	724	545	748	090	772	636	796	181
701	022	725	568	749	113	773	659	797	204
702	045	726	590	1·0750	136	774	681	798	227
703	067	727	613	751	158	775	704	799	250
704	090	728	636	752	181	776	727	1·0800	19·272
705	113	729	659	753	204	777	750		
706	136	1·0730	681	754	227	778	772		
707	158	731	704	755	250	779	795		
708	17·181	732	17·727	756	18·272	1·0780	18·818		

Man beachtet den Geruch während des Maischens und die Erscheinungen bei der Filtration. Die Würze kann glänzend, klar, opalisierend, schwach oder stark getrübt, rasch oder langsam ablaufen.

Schlecht gelöste Malze geben bei Verwendung von Grobschrot bedeutend weniger Extrakt und es kann aus der Abweichung von der Feinmehlausbeute auch auf die Güte des Malzes geschlossen werden. Bei guten Malzen beträgt die Differenz selten 2 Proz., während sie bei schlechten Malzen bis 5 Proz. betragen kann.

In der gewonnenen Würze wird der Zuckergehalt oder die Menge der Fehlings Lösung reduzierenden Substanzen (Rohmaltose) gewichtsanalytisch nach E. Wein, Tabellen zur Bestimmung der Zuckerarten, Stuttgart, Max Waag, bestimmt (s. S. 560). Die Würze wird zu diesem Zwecke im Verhältnis von 1 : 10 mit Wasser verdünnt.

Man berechnet das Verhältnis von Maltose zu Nichtmaltose aus dem Gesamtextrakt, indem man die gefundene Rohmaltose = 1 setzt.

Die Farbe der Würze wird auf kolorimetrischem Wege mittels $^1/_{10}$ Normaljodlösung (12,7 g Jod, 40 g Jodkalium i. L.) bestimmt.

Zur Farbbestimmung verwendet man am besten parallelwandige Gläser, von welchen das eine mit der zu untersuchenden Würze (Bier), das andere mit 100 ccm Wasser beschickt wird. Zu dem Wasser wird so lange aus der Bürette Jod- oder Farbflüssigkeit zugetröpfelt, bis das Wasser der Farbe der Würze oder des Bieres gleichkommt. Die Anzahl der Kubikzentimeter verbrauchter Farblösung drückt die Farbe der Würze aus.

Ein zweckmäßiger Ersatz für die Jodlösung ist eine auf dieselbe gestellte Farbstofflösung wie das von Brand (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1899, S. 251) empfohlene Gemisch von Anilinfarbstoffen. 1,15 g eines Gemisches von 16 T. Viktoriagelb, 1 T. Patentblau, 2,5 T. Echtbraun und 4 T. Bordeaux werden mit chloroformhaltigem Wasser zu 1 Liter gelöst. Durch Verdünnen dieser Lösung, welche die Farbe der $^1/_{10}$ Normaljodlösung besitzt, stellt man sich eine beliebige Anzahl von Lösungen her, von der Farbentiefe 0,1; 0,2; 0,3 u. s. f. Diese Lösungen bewahrt man in parallelwandigen Flaschen auf. Sie dienen zum Vergleich mit der in einer ebensolchen Flasche untergebrachten Würze. Zur Ausführung der Bestimmung dient ein Schaukästchen, welches neben der zu prüfenden Würze zwei Vergleichsfläschchen aufnimmt.

Weitere Bestimmungen wie die Ermittelung der Stickstoffsubstanzen des Aschengehaltes u. a. werden nur ausnahmsweise ausgeführt. Man bedient sich dazu der allgemein üblichen Methoden.

Die Extraktausbeute beträgt bei gutem Malz 76—79 Proz. und darüber, auf Malztrockensubstanz berechnet, bei lufttrockenem Malz 72—74 Proz. Die Verzuckerungszeit schwankt bei hellem Malz meist zwischen 10 und 20 Minuten, bei mittelfarbigem zwischen 15 und 25 Minuten, bei dunkelen zwischen 20 und 35 Minuten.

Das Verhältnis von Maltose zu Nichtmaltose im Extrakt ist bei hellem Malz meist 1 : 0,4—0,5, bei mittelfarbigem 1 : 0,5—0,6, bei dunkelem 1 : 0,6—0,7.

Helle Malze haben eine Farbe der Würze bis 0,3, mittelfarbige 0,4—0,5, dunkle 0,6—1,0 und darüber.

Farbmalz. Man unterscheidet hauptsächlich 2 Sorten von Farbmalz, das gewöhnliche dunkelgebrannte Farbmalz und das sogenannte Karamelmalz, welches geringere Färbekraft besitzt als ersteres, aber frei von brenzlichem Geschmack ist. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung des Wassergehaltes, der Färbekraft und des Extraktgehaltes. Bei dunkelgebranntem Farbmalz genügt in der Regel die Bestimmung der Färbekraft. Man kocht zu diesem Zwecke 5 g feingemahlenen Farbmalzes mit einem Liter Wasser aus und ermittelt die Farbentiefe des Extraktes mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung. Besser eignet sich zur

Bestimmung der Färbekraft das Verdünnungskolorimeter nach Lintner (Zsch. f. d. ges. Brauwesen 1892, S. 213). Karamelmalze werden stets auf Extraktgehalt untersucht: 25 g feingeschrotenes Karamelmalz werden mit 200 ccm Wasser tüchtig aufgekocht, auf 50° abgekühlt und mit 25 g Feinschrot von hellem Malz, dessen Extraktgehalt bekannt ist, wie bei der Malzanalyse gemaischt.

Bei der Berechnung der Extraktausbeute ist natürlich das aus dem zugesetzten Malz stammende Extrakt in Abzug zu bringen.

Die Würze kann zur Bestimmung der Färbekraft verwendet werden.

Betriebswürze, d. h. die durch Kochen der beim Maischprozeß gewonnenen Würze mit Hopfen gewonnene Bierwürze, wie solche zur Gärung vorbereitet ist, wird in gleicher Weise wie die bei der Malzuntersuchung resultierende Würze untersucht.

Bier.

Die Untersuchung des Bieres für technische Zwecke erstreckt sich, abgesehen von der regelmäßig vorzunehmenden Sinnenprüfung (Prüfung auf Geruch, Geschmack, Klarheit, Schaumbildung und Farbe) hauptsächlich auf die Ermittelung des Alkohols und noch vorhandenen Extraktanteiles (Extraktrest). Aus den hierbei gewonnenen Zahlen kann man berechnen: die Konzentration der Stammwürze, aus welcher das Bier entstanden ist; dann den Vergärungsgrad, d. i. diejenige Zahl, welche angibt, wieviel Prozent des ursprünglich vorhandenen Extraktes in Alkohol und Kohlensäure übergeführt worden sind.

Als weiter etwa zu bestimmende Bestandteile sind zu nennen: Rohmaltose, Dextrin, stickstoffhaltige Bestandteile, Kohlensäure, Säure, Asche (Schwefelsäure, Phosphorsäure), Glyzerin; hieran schließt sich die Bestimmung der Bierfarbe. Als abnorme Bestandteile gelten: schweflige Säure, Süßstoffe (Saccharin, Süßholz), Konservierungsmittel und Neutralisationsmittel.

Spezifisches Gewicht. Dieses wird im entkohlensäuerten Bier mit langhalsigem Pyknometer bei 17,5° ermittelt (vergl. S. 444).

Alkoholgehalt. 75 ccm Bier werden genau gewogen und in einen Destillierapparat aus Glas gebracht. Als Vorlage bedient man sich eines langhalsigen Pyknometers für 50 ccm. Man destilliert nahezu 50 ccm in das Pyknometer, füllt bei 15° bis zur Marke auf, wägt, berechnet das spez. Gewicht und entnimmt den Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten der Tabelle von K. Windisch (siehe diese S. 664 ff.).

Ist D = Gewicht des Destillates, d = Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten, G = Gewicht des verwendeten Bieres, so ergibt sich der Alkoholgehalt A aus der Gleichung

$$A = \frac{D \cdot d}{G}.$$

Es ist nicht nötig, saure Biere vor der Destillation zu neutralisieren, da der durch die Säure entstehende Fehler gering ist.

Extraktgehalt (e). Zu dessen Ermittelung kann der Rückstand von der Alkoholdestillation benutzt werden. Man bringt denselben auf das Gewicht des verwendeten Bieres, bestimmt in der gut durchmischten Flüssigkeit das spez. Gewicht bei 17,5° und entnimmt die demselben entsprechenden Extraktprozente der Ballingschen Tabelle.

Extraktgehalt der Würze (Stammwürze) (E). Dieser berechnet sich annähernd in der Weise, daß man den Alkoholgehalt verdoppelt und zum Extraktrest addiert ($E = 2A + e$), genau nach der Formel

$$E = \frac{100\,(e + 2{,}0665\,A)}{100 + 1{,}0665\,A}.$$

Vergärungsgrad (V). Dieser wird aus dem berechneten Stammwürzgehalt (E) und dem noch vorhandenen Extrakt des Bieres (e) nach der Formel erhalten

$$V = 100\left(1 - \frac{e}{E}\right).$$

Der so berechnete Wert ergibt den wirklichen Vergärungsgrad des Bieres. Man unterscheidet in der Praxis noch den scheinbaren Vergärungsgrad, welchen man erhält, indem man den dem spez. Gewichte des alkoholhaltigen Bieres entsprechenden scheinbaren Extrakt der Rechnung zu Grunde legt.

Man kann einen niedrigen, mittleren und hohen Vergärungsgrad unterscheiden. Niedrig ist derselbe, wenn der wirkliche Vergärungsgrad weniger als 50, ein mittlerer, wenn er 50—60, ein hoher, wenn er über 60 Proz. beträgt. Für dunkle Biere ist im allgemeinen ein niedriger bis mittlerer, für mittelfarbige und helle ein mittlerer bis hoher Vergärungsgrad beliebt.

Den Vergärungsgrad des Bieres hält man für ein Merkmal zur Beurteilung der Reife desselben und der zulässige Vergärungsgrad ist in verschiedenen Bierproduktionsländern normiert. Sicherlich ist eine genügend weit vorgeschrittene Vergärung die beste Gewähr für die Haltbarkeit eines Bieres, weil das Vorhandensein von größeren Mengen vergärbarer Substanz leicht die Veranlassung zu weiter sich fortsetzender Nachgärung wird. Es kann aber nicht ohne weiteres behauptet werden, daß ein niedrig vergorenes Bier weniger bekömmlich ist als ein höher vergorenes. Die Normierung des Vergärungsgrades kann daher unter Umständen zu einer unzutreffenden Beurteilung des Bieres führen.

Zur raschen und gleichwohl genauen Bestimmung des Alkohol- und Extraktgehaltes des Bieres eignet sich vortrefflich das Zeißsche Eintauchrefraktometer mit dem Rechenapparat von Ed. Ackermann (Zsch. f. d. ges. Brauwesen, 1905, S. 33 u. S. 259).

Rohmaltose. Man bestimmt dieselbe mit Fehlingscher Lösung nach E. Wein, Tab. II. Das Bier enthält neben Maltose noch Fehlingsche Lösung reduzierende Dextrine. Der Rohmaltosegehalt entspricht daher nicht der vergärbaren Substanz.

Zur Ermittelung der letzteren wendet man die physiologische Analyse an, indem man das zu untersuchende Bier mit gewaschener und durch Abnutschen entwässerter Bierhefe (2 g auf 100 ccm Bier) bei 25° vergären läßt und nach beendeter Gärung den Verlust an Extrakt feststellt (Endvergärung).

Dextrin. Der Dextringehalt des Bieres wird durch Invertieren mit Salzsäure nach Sachsse und Bestimmung der Dextrose ermittelt (E. Wein, Tab. I). Der Dextrosewert der Rohmaltose ist natürlich von der Gesamtdextrose abzuziehen und der Rest mit dem Faktor 0,9 auf Dextrin umzurechnen.

Stickstoff. Man dampft 25 ccm Bier im Kjeldahl-Kölbchen ein und verfährt wie üblich. Neben Eiweißstoffen enthält das Bier mehr oder weniger Amide. Sinkt der Gesamtstickstoffgehalt des Extraktes unter 0,9 Proz., so besteht die Wahrscheinlichkeit, daß zur Herstellung desselben stickstofffreie Malzsurrogate verwendet wurden (Prior, Zsch. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel 1899, S. 698).

Säuregehalt. 50 ccm des durch Erwärmen auf 40° und Umrühren entkohlensäuerten Bieres werden mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge titriert, indem man auf neutralem Lackmuspapier tüpfelt. Der Gesamtsäuregehalt wird in Prozenten Milchsäure angegeben. Normale Biere enthalten selten mehr als 0,2 Proz. Milchsäure.

Nach Prior verwendet man alkalische Phenolphtaleinlösung (10 bis 12 Tropfen Phenolphtaleinlösung 1 : 30 und 0,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge auf 20 ccm Wasser) als Indikator (Bayer. Brauer-Journal 1892, S. 387). Man titriert 50 ccm mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und mischt nach jedem Zusatz etwa 6 Tropfen Bier mit einem auf weißem Porzellan aufgelegten Tropfen des Indikators. Man fährt mit dem Zusatz fort, bis keine Entfärbung mehr eintritt.

Die flüchtigen Säuren (Essigsäure) werden nach Landmann durch Destillation von 50 ccm Bier im Dampfstrom und Titration des Destillates mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtalein ermittelt. Man fängt 200 ccm Destillat auf. Die flüchtigen Säuren werden als Essigsäure ausgedrückt. Normales Bier enthält höchstens 0,06 Proz. Essigsäure.

Kohlensäure. Der Kohlensäuregehalt ist von wesentlichem Einfluß auf Wohlgeschmack und Bekömmlichkeit des Bieres; er wirkt ferner konservierend.

Die quantitative Bestimmung erfolgt nach der Methode von Langer u. Schultze (Zsch. f. d. ges. Brauwesen 1879, S. 369). In einem evakuierten Kolben von etwa 1 l Raumgehalt, der vorher tariert ist, werden aus dem Faß oder aus der Flasche ca. 300 ccm Bier eingelassen und gewogen. Dieser Kolben wird mit einem Rückflußkühler versehen, welcher mit einem Chlorcalciumrohr, einem konz. Schwefelsäure enthaltenden Kugelapparat, einem gewogenen Kaliapparat und abermals einem Chlorcalciumrohr verbunden ist. Man erwärmt das Bier anfangs mäßig, dann stärker, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Nun wird noch etwas Luft durch den ganzen Apparat getrieben, die alle Kohlensäure in den Kaliapparat befördert, und letzterer alsdann gewogen. Die Gewichtszunahme entspricht der vorhandenen Kohlensäure. Ein gutes Bier enthält 0,3—0,4 Proz. Kohlensäure.

Asche. Zur Einäscherung verwendet man etwa 50 ccm Bier, welche man in einer geräumigen Platinschale eindampft. Den sirupösen Rückstand verkohlt man vorsichtig. Die lockere Kohle wird zerdrückt und nun bei dunkler Rotglut in der bedeckten Schale verbrannt. Langsames Erhitzen — am besten durch einen sogenannten Pilzbrenner — erleichtert sehr die Einäscherung. Die gewonnene Asche eignet sich nicht sehr gut zur Ermittelung einzelner Aschenbestandteile. Man äschert daher zweckmäßig 50 g Bier unter Zusatz von Soda und Salpeter für sich zur Schwefelsäure- und Chlorbestimmung und die gleiche Menge mit Ätzbaryt zur Phosphorsäurebestimmung ein.

Farbebestimmung wie bei Malz S. 685.

Glyzerin ist normal in jedem Biere enthalten in einer Menge von nicht mehr als 0,25 Proz.

Die Bestimmung des Glyzerins geschieht wie beim Wein aus 50 ccm Bier. Beim Bier, insbesondere bei sehr extraktreichen Bieren, ist der Zuckergehalt und Aschegehalt des gewogenen Rohglyzerins zu berücksichtigen und eine der gefundenen Menge derselben entsprechende Korrektur anzubringen.

Konservierungsmittel.

Schweflige Säure ist häufig im Biere nachweisbar, da sie unter noch nicht näher gekannten Bedingungen bei der Gärung gebildet wird (vergl. Graf, Zsch. f. d. ges. Brauwesen 1904, S. 617). Es dürften auf diesem Wege indessen selten mehr als 20 mg Schwefeldioxyd pro Liter ins Bier gelangen. In anderen vergorenen Flüssigkeiten hat man allerdings schon bis zu 57 mg beobachtet.

Für die Prüfung des Bieres auf einen Zusatz von schwefliger Säure hat man daher stets eine quantitative Bestimmung auszuführen.

Man destilliert zu diesem Zweck nach B. Haas (Ber. deutsch. chem. Ges. 1882, S. 154) 300 ccm Bier, das mit etwas Phosphorsäure versetzt wird, und fängt das Destillat in überschüssiger Jodjodkaliumlösung auf. Die durch Oxydation entstandene Schwefelsäure wird als Baryumsulfat gewogen.

Salizylsäure. Nachweis wie beim Wein (S. 624). Das Ausschütteln von Bier ist wegen der sich mit Äther-Petroläther bildenden Emulsion erschwert. Man setze in solchem Falle ein paar Tropfen Alkohol zu.

Borsäure. Man dampft nach Brand mindestens 100 ccm Bier, das schwach alkalisch gemacht wurde, ein und verkohlt dasselbe. Die Kohle wird mit Wasser ausgezogen und auf 1 ccm eingedampft. Nach dem Ansäuern dieses kleinen Flüssigkeitsrestes wird mit einem Streifen Kurkumapapier geprüft. Es ist zu beachten, daß aus dem Hopfen Spuren von Borsäure in das Bier gelangen und daher nur eine starke Reaktion sich als ein künstlicher Zusatz deuten läßt. Sicher ist in einem solchen Fall die quantitative Bestimmung der Borsäure nach Partheil u. Rose (Zsch. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 1902, S. 1049 oder nach Hedebrand ebenda 1902, S. 55 u. 1044).

Fluor. 100 ccm Bier werden mit Ammoniumkarbonatlösung schwach alkalisch gemacht, aufgekocht und mit 2—3 ccm einer 10-proz. Chlorcalciumlösung gefällt. Nach 5 Minuten langem Kochen wird filtriert, der Niederschlag ganz wenig ausgewaschen und getrocknet. Der trockene Niederschlag wird ohne Filter in einem Platintiegel von 20—25 ccm geglüht, mit 1 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und eine Stunde lang annähernd auf Siedetemperatur erhitzt, wobei der Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt ist. Letzteres ist mit einem Ätzgrund versehen, in welchen Zeichen geritzt sind. Der Ätzgrund wird gekühlt, indem man Eisstückchen in das Uhrglas legt und das Schmelzwasser durch einen losen Baumwollendocht ableitet. Man erhält auf diese Weise noch bei 0,5 mg Fluor in 100 ccm Bier eine deutliche Ätzung auf dem Glase (Brand, Zsch. f. d. ges. Brauwesen 1895, S. 317).

Über die quantitative Bestimmung von Fluor im Bier siehe E. P. Treadwell und A. A. Koch, Zsch. f. anal. Chemie 1904, S. 469.

Verfälschung.

Als solche erscheint die Neutralisation saueren Bieres mit Soda oder Natriumbikarbonat. Der Nachweis eines derartigen Zusatzes wird nach Späth (Zsch. angew. Chemie 1898, S. 4) geführt. 500 ccm Bier werden mit 100 ccm Ammoniak versetzt und 4 bis 5 Stunden stehen

gelassen. Der Niederschlag enthält die an Ca O und Mg O gebundene Phosphorsäure. Nach Filtration werden zweimal 60 ccm des Filtrates = je 50 ccm Bier eingedampft und verascht. In der Asche bestimmt man die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Ferner werden 250 ccm des Filtrates zur Ausfällung der Phosphorsäure mit 25 ccm Bleiessig geschüttelt, ca. 6 Stunden stehen gelassen und filtriert.

Von diesem Filtrat dampft man 200 ccm auf 30—40 ccm ein, verdünnt letztere wieder auf 200 ccm, versetzt mit Essigsäure und leitet Schwefelwasserstoff ein. Nach Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs und Schwefelbleies wird filtriert. Vom Filtrat dampft man 150 ccm ein und verascht in der Platinschale.

Die resultierende Asche ist rein weiß. Man titriert ihren Alkaligehalt.

Angenommen, es sei sämtliche an Kali gebundene Phosphorsäure als primäres Phosphat im Bier enthalten, dann läßt sich aus der gefundenen Menge Phosphorsäure und dem Alkaligehalt der Zusatz von Neutralisationsmitteln berechnen. 0,01 der gefundenen Phosphorsäure (P_2O_5) entsprechen 0,0191 KH_2PO_4 oder 1,4 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure und man braucht nur die gefundene Menge Phosphorsäure mit 1,4 zu multiplizieren, um die für normale Bierasche erforderliche $^1/_{10}$ N.-Säure zu erfahren.

Hat die Untersuchung einen Mehrverbrauch von Säure ergeben, so entspricht dieser dem zugesetzten Neutralisationsmittel. Zur Neutralisation wird gewöhnlich Natriumbikarbonat angewendet und man berechnet demnach auf dieses: 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure = 0,00837 g $NaHCO_3$.

Hopfensurrogate. Ein Ersatzmittel für den Hopfen gibt es nicht, und es dürfte daher kaum jemals vorkommen, daß ein Bier Bitterstoffe enthält, welche nicht aus dem Hopfen stammen.

Gegebenen Falles kann man sich der Methode von Dragendorff (König, Chemie d. Nahr.- u. Genußm. II, 1893, S. 894) zur Untersuchung auf fremde Bitterstoffe bedienen.

Zuckerkouleur, welche zum Färben des Bieres häufig verwendet wird, ist durch keine Methode bisher sicher nachzuweisen.

Süßholz. Dieses hat vor geraumer Zeit als Malzsurrogat vereinzelt Anwendung gefunden. Heutzutage dürfte eine derartige Verfälschung des Bieres kaum mehr vorkommen. Der Nachweis von Süßholzextrakt im Biere kann nach Kayser (Zsch. f. d. ges. Brauwesen 1885, S. 166) in folgender Weise geschehen. Ein Liter Bier wird auf die Hälfte eingedampft, dann nach dem Erkalten mit einer konzentrierten Bleizuckerlösung versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und 12—24 Stunden stehen gelassen. Man filtriert alsdann durch ein Faltenfilter und wäscht aus, bis das Filtrat von Schwefelsäure nur noch schwach getrübt wird. Nach erfolgtem Auswaschen spült man den Blei-

niederschlag in den Kochkolben, und zwar so, daß das Ganze ca. 300 bis 400 ccm beträgt. Man leitet nun unter Erhitzen auf dem Dampfbade bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff ein. Man läßt vollständig erkalten, unter wiederholtem Aufschütteln, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn aus, bis das Filtrat keine Schwefelwasserstoffreaktion mehr gibt. Im Schwefelbleiniederschlag ist das Glyzirrhizin enthalten. Dieser Niederschlag wird mit 150—200 ccm 50-proz. Weingeist in einen Kochkolben gespült, zum Sieden erhitzt und filtriert. Das Filtrat wird bis auf ein Kubikzentimeter eingedampft und mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit tropfenweise versetzt, bis die blaßgelbe Farbe der Flüssigkeit in eine braungelbe übergeht; man dunstet dann zur Trockne ein, nimmt mit 2—3 ccm Wasser den Rückstand auf und filtriert durch ein kleines Faltenfilterchen. Das Filtrat besitzt, selbst wenn weniger als 1 g Süßholz auf einen Liter Bier verwendet worden war, den charakteristischen süßen Geschmack des Süßholzes. Wird die Flüssigkeit mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert und einige Minuten im Probierröhrchen im Wasserbade erhitzt, so tritt eine braunflockige Ausscheidung (Glyzirrhetin) auf. Das Filtrat hiervon reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.

Süßstoffe (Saccharin, Dulcin). Zum Nachweis von Saccharin säuert man 250 ccm Bier mit 2 ccm Salzsäure an und schüttelt je 25 ccm mit 100 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen Äther und Petroläther aus. Man verwendet für sämtliche Ausschüttelungen die gleichen 100 ccm des Äthergemisches. Letzteres wird verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und ungelöstes Hopfenharz abfiltriert. Ein süßer Geschmack des Filtrates deutet auf Saccharin. Man nimmt den süßen Geschmack am besten an der Zungenspitze wahr, während ein bitterer Geschmack, von Hopfenharz herrührend, an der Zungenwurzel empfunden wird.

Zur Identifizierung des Saccharins verdampft man die süße Lösung zur Trockne, schmilzt den Rückstand mit etwas Soda und Salpeter und prüft mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, oder man führt, wenn das Bier keine Salizylsäure enthielt, den Trockenrückstand durch Schmelzen mit etwas Kalihydrat in Salizylsäure über, welche mit Eisenchlorid nachgewiesen wird.

Zum Nachweis von Dulcin wird 1 Liter Bier mit 50 g Bleikarbonat versetzt, eingedampft und der Rückstand wiederholt mit Alkohol extrahiert. Der Alkohol wird verdampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Nach dem Filtrieren und Verdampfen des Äthers verbleibt bei Anwesenheit von Dulcin ein süßschmeckender Rückstand.

Man kann weiter auf Dulcin prüfen, indem man den Rückstand kurze Zeit mit 2 Tropfen Phenol und ebensoviel Schwefelsäure erhitzt,

etwas Wasser zusetzt und die abgekühlte Lösung im Reagensglas vorsichtig mit ein wenig Natronlauge oder Ammoniak versetzt. Bei Gegenwart von Dulcin tritt an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten ein blauer Ring auf.

Biertrübungen

werden teils auf mikroskopischem, teils auf chemischem bezw. mikrochemischem Wege ihrer Natur nach erkannt.

Durch mikroskopische Beobachtung teils des Bieres direkt, teils des durch Zentrifugieren abgeschiedenen Bodensatzes ermittelt man Trübungen, welche von Kulturhefe, von wilder Hefe oder von Bakterien herrühren.

Kleister (Stärke, Erythrodextrin)-Trübung, welche durch die Verarbeitung mangelhaften (diastasearmen) Malzes oder Fehler beim Maischprozeß zustande kommt, weist man mittels Jodlösung nach. Man bringt etwas Bier in ein Tuschschälchen und setzt vorsichtig Jodlösung zu. Das Auftreten einer blauen, violetten oder auch nur dunkelrotbraunen Färbung weist auf eine mangelhafte Verzuckerung der Malzstärke hin.

Glutin(Eiweiß)-Trübung kommt bei der Verarbeitung eiweißreicher oder mangelhaft gedarrter Malze vor durch die Ausscheidung gewißer Eiweißstoffe meist infolge starker Abkühlung. Bei gelindem Erwärmen, oft schon bei Zimmertemperatur, klärt sich das Bier wieder. Zuweilen setzen sich Flöckchen ab, welche die bekannten Eiweißreaktionen geben.

Harztrübung, bedingt durch Ausscheidung von Hopfenharzpartikelchen, wird unter dem Mikroskop erkannt durch das Vorhandensein kleiner gelber bis dunkelbrauner Körperchen, welche sich bei Zusatz eines Tropfens 10-proz. Kalilauge auflösen.

Anhang.

Treber. Für die Zwecke der Betriebskontrolle werden die Treber auf auswaschbares Extrakt und auf unaufgeschlossene bezw. unverzuckerte Stärke untersucht.

Im Betriebe selbst bedient man sich für ersteren Zweck eines sehr einfachen Verfahrens, indem man an verschiedenen Stellen dem Läuterbottich entnommene Proben auspreßt. Die ausgepreßte Flüssigkeit wird filtriert und mit dem Ballingschen Saccharometer (S. 680) gespindelt. Die Saccharometeranzeige soll 1 Proz. nicht übersteigen.

Im Laboratorium kann man den auswaschbaren Extrakt in der Weise bestimmen, daß man 300 g frische Treber auf der Nutsche ohne Anwendung der Saugpumpe mit heißem Wasser auswäscht. Den Rück-

stand bringt man ohne Verlust in eine gewogene Porzellanschale und trocknet anfangs auf dem Wasserbad, später im Trockenschrank; zuletzt läßt man 1 Tag lang an der Luft stehen, worauf man wägt. Das erhaltene Gewicht entspricht der lufttrockenen Substanz. Diese wird nunmehr fein geschrotet und davon die Trockensubstanz bestimmt.

Die Differenz zwischen der Trockensubstanz der Treber vor und nach dem Auswaschen ergibt die Menge des auswaschbaren Extraktes.

Zur Stärkebestimmung werden 50 g Treberfeinmehl mit 200 g Wasser eingeteigt, 30 Min. unter Ergänzung des verdampfenden Wassers gekocht, auf 60° abgekühlt, mit 10 g Malzauszug (1 Tl. helles Malz mit 4 Tl. Wasser $^1/_2$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur digeriert und filtriert) versetzt und bis zur verschwindenden Jodreaktion gemaischt.

Nach kurzem Aufkochen wird abgekühlt, die Jodreaktion geprüft und eventl. nochmals mit 10 g Malzauszug gemaischt.

Nach beendigtem Maischen wird auf 300 g aufgefüllt und filtriert.

Im Filtrat wird durch Invertieren mit Salzsäure nach Sachsse die Stärke bestimmt (Wein, Tab. XI). Man verwendet 50 ccm Auszug, 3,75 ccm Salzsäure s. G. 1,25 und füllt zu 100 ccm auf.

Die im Malzauszug enthaltene, zu Dextrose invertierbare Substanz muß natürlich in Rechnung gezogen werden. Zu dem Zwecke wird die Menge des zum Maischen verbrauchten Darrmalzauszuges auf 50 ccm verdünnt, mit 3,75 ccm Salzsäure versetzt und behandelt wie das Maischfiltrat.

Die Berechnung des Ergebnisses wird wie bei der Malzanalyse vorgenommen, indem man die Saccharometeranzeige des Maischfiltrates nimmt und so zunächst den Stärkegehalt im Extrakt und weiter den in den Trebern ermittelt. — Die Treber werden wie die Malzkeime als landwirtschaftliches Futtermittel verwertet und gegebenen Falles auf Futterwert untersucht.

Brauerpech. Das Pech dient dazu, das poröse Holz der Fässer im Innern mit einem dichten glatten, leicht zu reinigenden und leicht zu erneuernden Überzug zu versehen. Es darf keine Geschmackstoffe an das Bier abgeben und soll an den Wandungen der Fässer fest haften, so daß es auch durch Erschütterungen nicht abspringt.

Früher verwendete man nur reines Fichtenpech, welches durch Ausschmelzen und Kochen von Fichtenharz, wobei der größte Teil des Terpentinöls sich verflüchtigte, hergestellt wurde. Dieses sogen. Naturpech ist dunkelorangegelb bis braun, undurchsichtig, trübe und von hoch aromatischem Geruch.

Gegenwärtig wird das Brauerpech hauptsächlich aus Kolophonium bereitet, mit Zusätzen von Harzöl, festen und flüssigen Fetten (Talg, Schweinefett, Leinöl etc.), Mineralöl, Paraffin und Ceresin. Diese Zu-

sätze haben den Zweck, die Mischung weicher und elastischer zu machen, da das Kolophonium für sich zu spröde ist.

Um solchen Pechen das Aussehen von Naturpech zu geben, hat man sie mit Ocker oder Chromgelb gefärbt oder durch Einrühren von Wasser trübe gemacht. Beides ist zu verwerfen als unnütz und teilweise schädlich.

Am besten eignet sich zum Weichmachen des Kolophoniums gereinigtes Harzöl. Die meisten gegenwärtig im Handel vorkommenden Brauerpeche sind denn auch Gemische von Kolophonium und Harzöl. Solche Peche sind klar und durchsichtig, gelb bis dunkelbraun gefärbt und haben einen muscheligen Bruch.

Eine besondere Sorte bilden die sogen. überhitzten Kolophoniumpeche, zu deren Herstellung Kolophonium verwendet wird, das zur Beseitigung aller flüchtigen Bestandteile einem kurzen Destillationsprozeß unterworfen wurde. Die überhitzten Peche sind dunkel gefärbt und zeigen häufig eine grünliche Fluoreszenz. Man bedient sich ihrer mit Vorliebe zum Pichen mit Einspritzapparaten. Endlich finden sich im Handel Gemische von Harzölpechen mit Naturpech. Diese Peche sind entsprechend der zugesetzten Menge von Naturpech mehr oder weniger trübe.

Die Untersuchung des Peches erstreckt sich auf die Feststellung der physikalischen Eigenschaften, Farbe, Geruch, Geschmack, Schmelzpunkt, und auf die chemische Beschaffenheit.

Nach J. Brand (Zsch. f. d. ges. Brauwesen 1893, S. 70) verfährt man dabei folgendermaßen:

Geruch. Man zerschlägt ein in reine Leinwand eingewickeltes Stück des Peches mit dem Hammer, öffnet die Leinwand rasch und riecht. Auf diese Art läßt sich der dem Pech anhaftende Geruch leicht erkennen und das Vorhandensein von Naturpech feststellen.

Geschmack. An 4-proz. Alkohol oder Bier soll das grob zerkleinerte Pech keine unangenehm schmeckenden Stoffe abgeben.

Schmelzpunkt. Möglichst fein zerriebenes Pech, das eventuell, um zerreiblich zu werden, zuvor abzukühlen ist, wird, wie üblich, in einem an dem Thermometer befestigten Kapillarröhrchen im Wasserbade erhitzt. Man beobachtet den Punkt, wo das Pech durchsichtig wird und zusammensintert. Schmelzpunkt 35—45 °.

Mineralzusätze werden nach Lösen des Peches in heißem Alkohol und Filtrieren auf dem Filter gesammelt und dann näher untersucht. Zur quantitativen Bestimmung derselben verwendet man, je nach deren aus der qualitativen Prüfung abzuschätzenden Menge 10—50 g Pech. Es ist zu beachten, daß schlecht gemischte Peche an einzelnen Stellen reicher an Mineralmehl sein können als an andern. Die zu verwendende Probe sei also eine gute Durchschnittsprobe. Das Pech wird

zum Transport in Kisten eingegossen, wobei sich Mineralzusätze in die unteren Teile der Kisten setzen, was bei der Probenahme zu beachten ist.

Feste Fette oder fette Öle. Man behandelt 1 Teil Pech mit 10 Teilen Methylalkohol, in welchem sich das Harz löst, das Fett oder Öl aber ausscheidet. Nach dem Auswaschen kann das Fett identifiziert werden. Zur quantitativen Bestimmung des Fettes in Harzmischungen kann man sich des Verfahrens von Twitchell[1]) bedienen. Das Pech (ca. 3 g) wird in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und in mäßig starkem Strome trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach kurzem Einleiten treten Ausscheidungen auf, die sich zusammenballen. Nach ca. ½ Stunde ist die Flüssigkeit übersättigt. Man bringt die ganze Flüssigkeit in ein großes Becherglas, spült mit etwas absolutem Alkohol nach, verdünnt mit dest. Wasser auf das Fünffache und kocht so lange, bis die ganze Flüssigkeit klar geworden ist. Beim Erkalten erstarrt die Harzmasse auf der Oberfläche. Man zieht die saure Flüssigkeit ab, wäscht das Harz und löst es alsdann in ca. 30—40 ccm Äther. Nachdem man noch einmal mit dem gleichen Volumen destillierten Wassers gewaschen, schüttelt man mit einer Mischung von 5 ccm 10-proz. weingeistiger Kalilauge und 50 ccm dest. Wasser tüchtig durch. Es entstehen 2 Schichten; die obere ätherische enthält den Ester der betreffenden Fettsäure, die untere die wäßrig alkalische Harzseifenlösung. Durch Fällen mit verdünnter Säure läßt sich daraus das reine Harz gewinnen. Die ätherische Lösung wird verdampft, und man erhält so den Ester der Fettsäure, der durch Kochen mit 10-proz. weingeistiger Kalilauge leicht verseift wird. Waren dem Peche außer Fett auch Harz- oder Schmieröl zugegeben, so fallen diese beim Verdünnen der weingeistigen Seifenlösung mit Wasser wieder aus.

Flammpunkt. Derselbe wird mit dem Penskyschen Apparat (S. 109) bestimmt. Auch die Bestimmung des Flammpunktes läßt auf den Grad der Reinigung schließen. Je höher derselbe liegt, desto mehr ist das Pech von den flüchtigeren Bestandteilen befreit.

Harzöl, Mineralöl, Paraffin. Man verseift das im Alkohol aufgelöste Pech mit dem gleichen Teil einer 10-proz. alkoholischen Kalilauge unter Kochen und verdünnt hierauf mit Wasser. Bleibt die Flüssigkeit klar, so war nur Kolophonium (Naturharz) mit einem event. Zusatz von fetten Ölen oder Fetten vorhanden. Trübt sich die Flüssigkeit emulsionsartig, so ist Harzöl oder Mineralöl zugegen. Es kann durch Auswaschen isoliert und näher geprüft werden.

Wachshaltige (Pflanzenwachs) und mit Paraffin versetzte Peche lösen sich nicht klar in Alkohol. Das Wachs scheidet sich beim Er-

[1]) Journ. anal. a. appl. Chem. 1891, V, 379; siehe auch Zsch. f. d. ges. Brauwesen 1893, S. 69.

kalten der heißen Lösung wieder aus und diese Ausscheidungen können näher geprüft werden. Es gibt also schon die mehr oder mindere Leichtlöslichkeit in Alkohol über solche Beimengungen Aufschluß.

Überhitztes Pech ist nicht völlig in Alkohol löslich. Die Ausscheidung ist aber löslich in Aceton und kann durch Erhitzen auf dem Platinblech als harziger Natur erkannt werden.

Brand picht (Zsch. f. d. ges. Brauwesen 1893, S. 70) kleine, ca. 200 ccm fassende Holzfäßchen mit dem auf 200° erhitzten Pech. Man kann an dem erhaltenen Überzug dessen Eigenschaften prüfen, und wenn man destilliertes Wasser 2 Tage darin stehen läßt, auch einen etwa abgegebenen Pechgeschmack finden.

Flüchtige Bestandteile. Unter 200° flüchtige Bestandteile können, in größerer Menge anwesend, die Ursache eines Pechgeschmackes im Biere werden. Um auf solche Bestandteile zu prüfen, erhitzt man 100 g Pech in einer Retorte in schwachem Luftstrom und fängt die Destillationsprodukte in einer mit Eis gekühlten U-Röhre und in einer an dieselbe sich anschließenden Waschflasche auf. Die Reinheit des Peches steht in Beziehung zum Säuregrad der Destillationsprodukte. Je besser die Peche gereinigt sind, desto geringer ist der Säuregrad des Kondensates. In der Waschflasche sammelt sich hauptsächlich Terpentinöl (Brand, Zsch. f. d. ges. Brauwesen 1902, S. 688).

Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe.

Von

Dr. C. Councler,

Professor der Chemie a. d. Kgl. Forstakademie in Münden.

Vorbemerkungen über Gerbstoffbestimmungen.

Die quantitative Analyse hat bei der Bestimmung des Gerbstoffs besondere Schwierigkeiten zu überwinden. Die meisten der gerbenden Substanzen sind noch nicht genügend gekannt, um eine Abscheidung und Wägung derselben entweder im freien Zustande oder in der Form gut charakterisierter Verbindungen zu ermöglichen. Da aber die Technik durchaus einer quantitativen Bestimmung des „Gerbwerts" bedarf, so sind zahllose Methoden der Gerbstoffbestimmung aufgetaucht. Den Anforderungen der exakten Wissenschaft genügt keine einzige derselben. Wohl aber kann man für die Praxis brauchbare Resultate erhalten, wenn man „Gerbstoff" definiert als „das, was gerbt, d. h. diejenigen organischen Substanzen, welche durch Haut aus Lösungen aufgenommen werden und deren Trockensubstanzgewicht vermehren". Es werden hierbei in den meisten Fällen mehrere verschiedene chemische Verbindungen sein, welche man unter dem Gesamtnamen „Gerbstoff oder gerbende Substanzen" bestimmt. Die Versuchsstationen haben bisher derartige quantitative Analysen entweder nach der Löwenthalschen (von v. Schroeder verbesserten) oder nach einer gewichtsanalytischen Methode ausgeführt. Man bringt den Gerbstoff in Lösung und ermittelt entweder

A. den Chamäleonverbrauch, und zwar in der Kälte (Löwenthal) oder

B. den Trockensubstanzgehalt (gewichtsanalytische Methoden) eines Bruchteils der Lösung vor und nach dem Ausfällen des Gerbstoffs mittels Hautpulvers. In beiden Fällen wird der Gerbstoff aus der Differenz berechnet. Endlich wird der Gerbstoffgehalt bestimmt

C. durch Ermittelung des spezifischen Gewichts kalt bereiteter wässeriger Auszüge (Spindelmethode); dieses Verfahren ergibt ungenaue, für den Praktiker aber doch wertvolle Resultate.

Auch bei identischen Proben kann nach all diesen Verfahren (A bis C) nur dann ein übereinstimmendes Resultat von 2 verschiedenen Chemikern bei Anwendung derselben Methode gefunden werden, wenn beide genau unter den gleichen Bedingungen arbeiten. Für die Löwenthalsche Methode wurde 1883 eine Vereinbarung unter den meisten beteiligten Laboratorien getroffen, welche noch heute, allerdings nicht mehr von den leitenden Spezial-Gerbstoffchemikern, vielfach befolgt wird; für das von diesen angenommene gewichtsanalytische Verfahren hat der „Internationale Verband der Chemiker für Lederindustrie" zuerst 1897 in London, dann 1898 in Freiberg (Sachsen) u. s. w. eine Vereinbarung herbeigeführt, welche sich auch auf Bestimmung von Feuchtigkeit u. s. w. erstreckt und zusammenhängend am Schlusse dieses Artikels beschrieben wird.

Alle solche vereinbarten Schablonenmethoden sind wandelbar und werden im Laufe der Zeit verbessert; hier kann nur der gegenwärtige Stand derselben angegeben werden.

Das Hautpulver

als Fällungsmittel ist für die besseren Methoden der Gerbstoffbestimmung von hervorragender Wichtigkeit. Schon die Löwenthal-v. Schroedersche Methode erforderte möglichst gutes Hautpulver; in noch viel höherem Grade ist dies der Fall beim gewichtsanalytischen Verfahren. Auch das vorzüglichste Produkt des Handels genügt hier meist noch nicht, man muß es sich selbst weiter reinigen, am besten nach der von R. Koch[1]) gegebenen Vorschrift. — Man wäscht allerbestes käufliches Hautpulver aus in einer weiten, unten mit durchbohrtem Korke geschlossenen Glasröhre, die etwa 100 g locker eingefülltes Hautpulver faßt, und in der dann noch ein Raum von etwa 200 ccm frei bleibt. Dieser nimmt das zum Auswaschen verwendete Wasser auf. Das Wasser wird nach Bedarf von oben aufgegossen, dringt durch das Hautpulver, löst dabei die leicht löslichen organischen Substanzen auf und fließt dann wieder ab durch die in dem durchbohrten Kork steckende Glasröhre. 2 l Wasser genügen für 100 g Hautpulver.

Nach dem Abtropfen des Wassers preßt man den Rest desselben so gut als möglich durch Auswinden passender (kleinerer) Mengen Hautpulver in einem trocknen Leinentuch ab, zerkleinert die sich bildenden Ballen, läßt bei gewöhnlicher Temperatur an luftigem Orte trocknen

[1]) Deutsche Gerber-Zeitung 1890, Nr. 54.

und mahlt dann noch einmal durch. — R. Koch gibt an, daß ein Hautpulver, welches ungereinigt 0,020 g pro 50 ccm lösliche organische Substanzen abgab (7 g mit 100 ccm Wasser behandelt), nach der Reinigung vorstehender Art nur noch 0,006 g pro 50 ccm lösliche organische Substanz hatte (bei gleicher Behandlung).

Wem das Trocknen nicht gut gelingt, der kann durch starken Alkohol das Wasser vor der Trocknung aus dem Hautpulver verdrängen; dann trocknet letzteres bei gewöhnlicher Stubentemperatur, bedeckt mit Filtrierpapier, leicht und rasch. Das so erhaltene Hautpulver hat zwar ein wenig an Absorptionskraft eingebüßt, jedoch nicht soviel, um seine Anwendbarkeit wesentlich zu beeinträchtigen.

Eine ähnliche Methode, welche sich namentlich zur Darstellung größerer Mengen gereinigten Hautpulvers eignet, beschrieb A. Bartel[1]).

Zwei Umstände müssen bei der Darstellung von Hautpulver besonders streng beachtet werden: 1. Nur beste, gesunde Haut darf verwendet werden; solche, die einen schwachen Fäulnisprozeß durchgemacht hat, ist unbedingt zu verwerfen. 2. Das gereinigte Hautpulver darf nicht mit Hilfe höherer Temperatur getrocknet werden, denn dadurch werden neue Mengen von Hautsubstanz löslich in kaltem Wasser, ja das Hautpulver wird dann nicht selten schlechter, als es vor der Reinigung war.

Auf Veranlassung von Dr. Päßler, Vorstand der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie, stellt neuerdings die Firma Mehner & Stransky in Freiberg (Sachsen) ein für die vereinbarte gewichtsanalytische Methode brauchbares Hautpulver her. Dieses ist mit reiner Zellulose (Filtrierpapierstoff) vermengt. Der Stickstoffgehalt desselben, auf den Wassergehalt von 18 Proz. berechnet, darf nicht unter 11,5 Proz. heruntergehen.

A. Ältere Methoden der Gerbstoffbestimmung.

I. Löwenthalsche Methode, verbessert durch v. Schroeder[2]).

Prinzip. Der in Lösung gebrachte Gerbstoff wird durch Chamäleonlösung von bekanntem Wirkungswerte oxydiert. Aus der verbrauchten

---

[1]) Deutsche Gerber-Zeitung 1892, Nr. 56.

[2]) Bericht über die Verhandlungen der Kommission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung. Nebst einer kritischen Originaluntersuchung über die Löwenthalsche Methode von Prof. Dr. J. v. Schroeder, 1885; im Auszuge: Fresenius' Zeitschr. XXV (1886), S. 121—132.

Vergl. auch Neubauers Untersuchungen in: Die Schälung der Eichenrinden zu jeder Jahreszeit, von W. Wohmann, C. Neubauer und C. Lotichius, 1873.

Ferner: F. Kathreiner, Dingl. 227, S. 481 u. f.; F. Simand, Dingl. 244, S. 391 u. f.; 246, S. 133—140.

Chamäleonmenge wird auf die Menge des vorhandenen Gerbstoffs geschlossen. — Da die gerbstoffhaltigen Lösungen im allgemeinen auch solche reduzierenden Substanzen enthalten, welche nicht Gerbstoffe sind, so wird zuerst der Chamäleonverbrauch (a) der ursprünglichen Lösung, sodann derjenige eines gleichen Volumens der mittels Hautpulvers von Gerbstoff befreiten Lösung (b) festgestellt. Die Differenz (a—b) ergibt den Chamäleonverbrauch, welcher der vorhandenen Gerbstoffmenge entspricht.

Erforderliche Chemikalien.

1. Chamäleonlösung. 10 g reinstes übermangansaures Kalium werden in destilliertem Wasser zu 6 l gelöst.

2. Indigolösung. 30 g festes, indigschwefelsaures Natrium werden lufttrocken in 3 l verdünnte Schwefelsäure (1 : 5 Volum) gebracht, dazu 3 l destilliertes Wasser gegeben und stark geschüttelt, bis die Lösung erfolgt ist; alsdann wird filtriert. Bei jeder Titration werden 20 ccm dieser Indiglösung zu $^3/_4$ l Wasser zugefügt, diese reduzieren ca. 10,7 ccm der Chamäleonlösung 1.

3. Hautpulver. Muß weiß, fein wollig sein und darf an kaltes Wasser keine Bestandteile abgeben, welche Chamäleon reduzieren. Zur Sicherheit führt man eine blinde Bestimmung mit 3 g Hautpulver aus.

4. Reinstes Tannin (siehe unter: Feststellung des Titers).

Jede größere Fabrik chemisch-pharmazeutischer Präparate liefert Chamäleon, indigschwefelsaures Natrium, Hautpulver und Tannin.

Ausführung des Titrierens.

Zu der Indiglösung und Gerbstoff enthaltenden, auf $^3/_4$ l verdünnten Flüssigkeit läßt man aus einer Geißlerschen Glashahnbürette die Chamäleonlösung fließen.

a) Tröpfelmethode. Nach Neubauer stellt man den Hahn der Bürette so ein, daß die Chamäleonlösung langsam tropfenweise (beiläufig 1 Tropfen in der Sekunde) in die zu titrierende Lösung fällt; während des Eintropfens rührt man fortwährend heftig mit einem Glasstabe um, bis eine helle grüne Färbung eingetreten ist. Jetzt dreht man den Hahn ab, setzt in einzelnen, sich ganz langsam folgenden Tropfen Chamäleonlösung zu, rührt um und fährt damit fort, bis die Lösung den letzten grünlichen Schimmer verliert und rein gelb wird.

b) Einkubikzentimeterverfahren. Nach v. Schroeder läßt man immer auf einmal 1 ccm Chamäleonlösung einfließen und rührt nach jedem Zusatz 5—10 Sekunden stark um. Ist die Flüssigkeit hellgrün geworden, so läßt man vorsichtig nur 2—3 Tropfen auf einmal zufließen, rührt um und fährt damit fort, bis die Flüssigkeit rein goldgelb erscheint.

Das starkwandige Becherglas, welches die zu titrierende Lösung enthält, stellt man auf eine weiße Porzellanplatte, um das Ende der Reaktion scharf erkennen zu können.

Man hüte sich sorgfältig vor dem Übertitrieren, da ein Zurücktitrieren nicht möglich ist.

Bei der Ausführung einer Gerbstoffbestimmung muß man möglichst genau dieselben Bedingungen einhalten wie bei der Titerstellung.

Der Chamäleonverbrauch ist eine Funktion mehrerer Variablen, namentlich ist er abhängig von der Zeit, d. h. der Geschwindigkeit, mit welcher die Chamäleonlösung der zu titrierenden Lösung zugemischt wird.

Hat man also nach der „Tröpfelmethode" den Wirkungswert einer Chamäleonlösung festgestellt, so muß man nach derselben Methode arbeiten, wenn es sich darum handelt, mit dieser Lösung unter Zugrundelegung des gefundenen Titers (s. w. u.) eine Analyse auszuführen.

Feststellung des Titers der Chamäleonlösung.

Ein möglichst reines Tannin des Handels wird folgendermaßen geprüft. Man löst 2 g lufttrocken zu 1 l und bestimmt den gesamten Chamäleonverbrauch von 10 ccm dieser Lösung (unter Zusatz von Indiglösung, deren bekannter Reduktionswert abgezogen wird, siehe oben).

Ferner bestimmt man den Chamäleonverbrauch nach dem Behandeln mit Hautpulver [50 ccm der Tanninlösung werden (in einem gut schließenden Glasgefäß mit Glasstopfen) mit 3 g eingeweichtem und zuvor wieder gut ausgepreßtem Hautpulver unter öfterem Umschütteln etwa 18 bis 20 Stunden behandelt, dann filtriert man und titriert wieder 10 ccm].

Beträgt der Chamäleonverbrauch des Hautfiltrats nicht mehr als 10 Proz. des Gesamtchamäleonverbrauchs, so ist das Tannin zur Titerstellung brauchbar. Durch Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht bestimmt man den Wassergehalt desselben und berechnet aus dem bereits gemachten Versuch („Gesamtchamäleonverbrauch", siehe oben) den Titer nach Trockensubstanz des Tannins; der so erhaltene Titer gibt, mit 1,05 multipliziert, den wahren Titer.

Daß man den Titer nach Tannin, nicht nach Oxalsäure u. dergl. stellt, hat darin seinen Grund, daß sich bei diesem die Abhängigkeit des Chamäleonverbrauchs von der Ausführung (Schnelligkeit u. s. w.) des Titrierens in gleicher Weise zeigt, wie bei den der Analyse zu unterwerfenden Gerbstofflösungen, während dies bei Oxalsäure, Ferrosulfat u. s. w. nicht der Fall ist.

Gang der Gerbstoffanalyse.

1. Bereitung der Gerbstofflösungen.

a) Extrakte löst man in heißem Wasser und filtriert, wenn nötig.

b) Rohen Gerbmaterialien (Rinden, Früchten, Hölzern u. s. w.) entzieht man den Gerbstoff am zweckmäßigsten mittels des Tharander Extraktionsapparates (siehe weiter unten). Man bringt die abgepreßte Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 1 l bei Eichungstemperatur und filtriert, wenn dieselbe nicht gänzlich klar ist, einen aliquoten Teil.

Zu einer Analyse verwende man

20 g Gerbmaterial, wenn voraussichtlich ca. 5—10 Proz.,
10 - - - - - 10—20 - ,
5 - - - noch mehr Prozente

Gerbstoff in der zu analysierenden Substanz enthalten sind. Die gerbstoffreichsten Substanzen (Quebrachoextrakt mit 66 und mehr Prozentgehalt u. dergl.) können in noch geringerer Menge (3 g) zur Analyse genommen werden.

Anm. Die Musterziehung ist bei Gerbmaterialien ziemlich schwierig. Am besten läßt sich natürlich aus einem bereits gemahlenen und gut gemischten Material Muster ziehen. Dagegen kann man durch ungeschickte Probeentnahme aus demselben Raummeter Eichenspiegelrinde Muster von 5 und von 10 Proz. Gerbstoffgehalt bekommen. Über die zweckmäßigste Art, Proben zu entnehmen, sind verschiedene Vorschriften, u. a. von Fr. Kathreiner, gegeben worden[1]).

2. Titrieren der Gerbstofflösungen.

Den Gehalt einer wässerigen Lösung an Gerbstoff bestimmt man nach der Löwenthal-v. Schroederschen Methode durch Titrieren von 10 ccm Lösung (vgl. S. 701) vor und nach dem Ausfällen mit Hautpulver (3 g auf 50 ccm Lösung, wie bei der Feststellung des Titers).

Die Gerbstofflösung muß einen derartigen Gehalt haben, daß 10 ccm derselben 4—10 ccm Chamäleonlösung reduzieren (nicht mehr oder noch weniger, da zwischen Gerbstoffgehalt und Chamäleonverbrauch nicht vollständige Proportionalität herrscht).

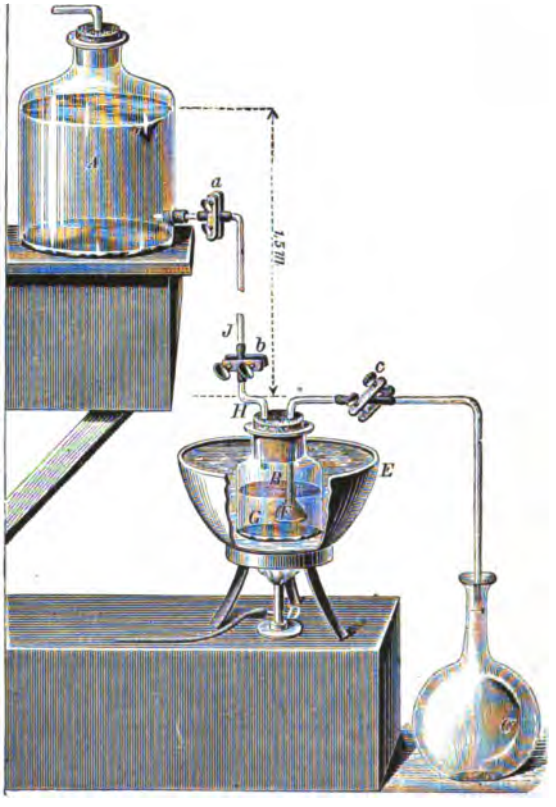
Extraktionsapparate.

Aus der großen Zahl derselben sei hier nur erwähnt der Tharander Extraktionsapparat („Flaschenextraktor") von v. Schroeder und R. Koch. — In ein weitmündiges, starkwandiges Glas *B* (s. Fig. 93),

[1]) Vergl. auch unter C.: Vereinbartes gewichtsanalytisches Verfahren (Anfang).

welches 200 ccm faßt, bringt man zunächst eine etwa 1 cm hohe Schicht Seesand, der mit heißer Salzsäure und darauf mit Wasser völlig extrahiert, später gut getrocknet ist, sodann das zu extrahierende Gerbmaterial *G*, feuchtet dasselbe mit Wasser an, füllt dann das Gefäß *B* mit Wasser und setzt einen genau schließenden, doppelt durchbohrten Gummistopfen auf.

Fig. 93.



Durch die eine Durchbohrung geht eine 2 mal rechtwinklig gebogene Glasröhre *H*, deren eines Ende dicht unter dem Gummistopfen abgeschnitten ist; durch die andere Durchbohrung ist ein ebenfalls rechtwinklig gebogenes Rohr geführt, welches fast bis auf den Boden des Extraktionsgefäßes *B* reicht und sich am unteren Ende bauchig erweitert (*F*). Am besten stellt man dasselbe aus einem sogen. Glockentrichterrohr her, wie solches für Gasentwicklung häufig gebraucht wird; man steckt selbiges durch die Durchbohrung des Gummistopfens und

biegt es sodann rechtwinklig. Die Glocke *F* hat unten einen vorspringenden Rand und ist mit einer doppelten Lage Beuteltuch (Müllergaze) dicht umbunden, so daß zwar Flüssigkeiten, nicht aber feste Stoffe aus *B* nach *F* passieren können. Das untere Ende von *F* ragt bis in den Seesand hinein. Man stellt das gänzlich gefüllte und mit dem die Röhre *H* und den Trichter *F* tragenden Gummistopfen geschlossene Extraktionsgefäß *B* auf Filtrierpapier in das von einem Dreifuße getragene Wasserbad *E*, befestigt den Gummistopfen gänzlich dicht und sicher mittels eines Champagnerknotens, füllt auch das Rohr *H* mit Wasser und verbindet es bei *b* durch einen Gummischlauch mit dem Druckrohr *J*, welches aus dem mindestens 2 l Wasser fassenden Reservoir *A* mit Wasser gefüllt wird. *a* und *b* sind mit je 2 Schrauben versehene Quetschhähne[1]), welche den Wasserzufluß zu regulieren oder nach Bedarf abzustellen gestatten. Die Druckhöhe der Wassersäule betrage ca. $1^1/_2$ m. — Durch den mit ebenfalls 2 Schrauben tragendem Quetschhahn versehenen Gummischlauch bei *c*, der zunächst geschlossen ist, kann das Trichterrohr mit dem rechtwinklig gebogenen, in den Literkolben *C* mündenden Abflußrohr in Verbindung gesetzt werden. — Dieser Apparat gestattet die gesonderte Bestimmung des leicht und schwer löslichen Gerbstoffes, ohne daß man nötig hat, das Gerbmaterial in einen anderen Apparat zu bringen; nachdem dasselbe bei geöffnetem Quetschhahn *a* und *b*, während *c* geschlossen ist, dem Druck der angegebenen Wassersäule 15 Stunden lang ausgesetzt gewesen ist, hat man nur nötig, den Quetschhahn bei *c* zu öffnen und den Abfluß so zu regulieren, daß das 1 l fassende Gefäß *C* in 2 Stunden bis zur Marke gefüllt ist. Dieses enthält alsdann den leichtlöslichen Gerbstoff. Man stellt sodann bei *c* den Abfluß fast völlig ab, setzt ein neues Litergefäß unter, erhitzt das Wasserbad *E* durch die untergesetzte Flamme *D* bis zum Sieden und preßt nunmehr den schwer lösbaren Gerbstoff (in Lösung) ab.

Will man den Gesamtgerbstoff bestimmen, so wird gleich vom Beginn des Abpressens an das Wasserbad *E* allmählich zum Sieden erhitzt. Die ersten 500 ccm werden bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur extrahiert, dann steigert man die Temperatur rasch bis zum Sieden.

Die Löwenthalsche Methode in der hier beschriebenen Form kann zur Lösung vieler für die Praxis wichtiger Fragen dienen und hatte sich mit Recht sehr eingebürgert. Leider werden jedoch sehr häufig Löwenthalsche Prozente mit Gewichtsprozenten verwechselt. Wenn die Analyse in einer Fichtenrinde 10 Proz. Gerbstoff nach Löwenthal findet, so heißt dies:

[1]) Geübte können den Quetschhahn *a* weglassen.

der aus dieser Fichtenrinde extrahierbare Gerbstoff reduziert (unter den bekannten Bedingungen) soviel Chamäleon, wie wenn 10 Proz. Tannin in dieser Rinde enthalten wären. Dagegen kann das betreffende Material 17 Gewichtsprozente enthalten. Daß man nicht Sumach mit Fichtenrinde durch Nebeneinanderstellen der Prozente Löwenthals vergleichen könnte, war längst bekannt. Dagegen glaubte man, Sumach mit Sumach u. s. w., überhaupt verschiedene Muster derselben Art Gerbmaterial miteinander auf Grund der Löwenthalschen Zahlen vergleichen zu können. Untersuchungen der Wiener Versuchsstation[1]) wiesen indes die Unrichtigkeit dieser Voraussetzung nach. Das Verhältnis zwischen Löwenthalschen Prozenten und Gewichtsprozenten ist auch bei ein und demselben Gerbmaterial kein konstantes, namentlich zeigen sich bei Eichen- und Fichtenlohe sehr starke Differenzen bezw. Variationen.

Ähnliches geht aus den Untersuchungen von Zeumer hervor, der im Laboratorium v. Schroeders arbeitete[2]).

II. Die aräometrische (Spindel-) Methode.

Eine höchst einfache Methode, nur zur annähernden Bewertung von Gerbmaterialien, die für den Praktiker meist reichlich genügt, hat v. Schroeder angegeben. Eine gewogene Menge (für jede Art Gerbmaterial vorgeschrieben, 50 g, 100 g etc.) des zu untersuchenden, bis zu einem bestimmten Feinheitsgrade zerkleinerten Materials wird mit 1 l kaltem Wasser in einem weitmündigen, fest zu verschließenden Pulverglase 24 Stunden digeriert. Man filtriert und bestimmt das spezifische Gewicht durch eine Bauméspindel von sehr feiner Teilung. Die Resultate, welche man unter gehöriger Berücksichtigung der Temperatur erhält, sind über Erwarten befriedigend. Für jedes Gerbmaterial sind besondere Tabellen zur Bestimmung des Gerbstoffsgehaltes aus den Hunderstel-Baumégraden von v. Schroeder gegeben worden[3]); bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf die Originalabhandlungen:

Einfache Methode zur Bewertung von Eichenrinde: Deutsche Gerber-Zeitung 1889, Nr. 70, 72; Fichtenrinde: ebenda, 97, 98; Mimosen-

---

[1]) Der Gerber 1887, S. 2 ff.: Neue Methode der Gerbstoffbestimmung in Gerbmaterialien, verbunden mit dem Nachweise eines prinzipiellen Fehlers der sogen. Löwenthalschen Methode.

[2]) Tharander forstliches Jahrbuch 1886, Bd. 36, S. 141—211.

[3]) Gerberei-Chemie. Sammlung von Aufsätzen von Prof. v. Schroeder, 1898 herausgeg., S. 259, 300 ff. Die „Spindelmethode" ist auch besonders erschienen unter dem Titel: Einfache Methode zur Bewertung der Gerbmaterialien. Praktische Anleitung für Gerber u. s. w.

rinde: 103, 104; Valonea: 1890, Nr. 46, 47; Myrobalanen: 49, 50; Sumach: 52, 53; Dividivi: 58, 59; Algarobilla: 64. Korrektion der Ablesungen nach der Temperatur: Nr. 96.

Die 2 dazu nötigen Aräometer (von 0—2 bezw. bis 5° Bé.) können z. B. von Fr. Hugershoff, Leipzig, bezogen werden.

III. Anhang.

1. Feuchtigkeitsbestimmung. 2—3 g Gerbmaterial trocknet man bei 100—110° bis zum konstanten Gewicht und berechnet aus dem Gewichtsverlust den Feuchtigkeitsgehalt in Prozenten.

Da die Gerbmaterialien im allgemeinen einen nach Jahreszeit, Luftfeuchtigkeit u. s. w. wechselnden Wassergehalt zeigen, so gehört die Feuchtigkeitsbestimmung notwendig zur Analyse eines Gerbmaterials. Um die Resultate zweier Analytiker, gefunden für dasselbe Material, vergleichen zu können, muß man die für Gerbstoff gefundenen Zahlen auf den gleichen Feuchtigkeitsgehalt umrechnen. Die Angabe des Prozentgehaltes an Gerbstoff, berechnet auf 100 Teile wasserfreier Substanz (Trockensubstanz), hat oft wenig Wert für die Technik. Manche rechnen die für Gerbstoff gefundenen Prozentzahlen um auf einen „durchschnittlichen Wassergehalt". Nach Versuchen von v. Schroeder[1]) beträgt dieser für Sumach 12 Proz., Eichenlohe 13 Proz., für Fichtenrinde, Mimosenrinde, Valonea und Quebrachoholz 14,5, Algarobilla, Dividivi 13,5, Rove 15, Knoppern 16,5 Proz. u. s. w.

So bequem diese umgerechneten Zahlen häufig für den Gerber sind, so muß doch immer festgehalten werden, daß sie nur Näherungswerte sein können. Schon innerhalb Deutschlands schwanken die Feuchtigkeitsgehalte je nach der Luftfeuchtigkeit u. s. w. recht bedeutend; in anderen, namentlich heißen Ländern können obige Zahlen noch weniger Geltung beanspruchen. Der Chemiker gibt am besten nur die tatsächlich gefundenen Zahlen für Feuchtigkeitsgehalt u. s. w. an.

2. Bestimmung der zuckerähnlichen Stoffe.

Man fällt aus den zu untersuchenden, wie gewöhnlich durch Extraktion oder direkte Lösung erhaltenen gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten den Gerbstoff durch essigsaures Blei, entbleit mit schwefelsaurem Kalium oder Natrium und bestimmt im Filtrate die zuckerähnlichen Stoffe (als Traubenzucker zu berechnen) nach Allihn oder Soxhlet (S. 558).

[1]) Deutsche Gerber-Zeitung 1888, Nr. 61; Gerberei-Chemie, S. 46.

B. Neuestes vereinbartes, gewichtsanalytisches Verfahren der Gerbstoffbestimmung, nach den Beschlüssen der Internationalen Konferenz der Chemiker für Lederindustrie

(erste in London 1897, siebente in Turin 1904).

Anm. Diese Angaben mußten zum großen Teile wörtlich den Berichten über die Gerbstoffchemiker-Konferenzen, besonders die erste zu London, entnommen werden. Zusätze sind nur da gemacht worden, wo dies zum Verständnisse unerläßlich erschien.

I. Probenahme vom ganzen Warenposten.

Bei ***flüssigen Extrakten*** müssen mindestens 5 Proz. der Fässer so ausgewählt werden, daß deren laufende Nummern möglichst weit auseinander liegen. Von diesen nimmt man die 2 obersten Reifen und den Deckel ab; dann ist mit einem geeigneten Rührer (zweckmäßig ist eine kräftige, hölzerne Stange, die an ihrem Ende eine kreisförmige, durchlöcherte Scheibe trägt) der Inhalt gründlich zu mischen und besonders Rücksicht darauf zu nehmen, daß auch aller den Böden und Seiten anhängende Absatz gleichmäßig daruntergerührt wird. Alle Muster müssen in Gegenwart einer verantwortlichen Person gezogen werden.

Bei ***Gambier und dickteigförmigen Extrakten*** wird die Probe von nicht weniger als 5 Proz. der Blöcke gezogen, und zwar in der Weise, daß aus jedem Blocke, an 7 Stellen desselben, mit einem röhrenförmigen Instrumente, das den Block in seiner ganzen Dicke durchdringen soll, Muster entnommen werden. Ein solches Instrument aus Messing, ganz wie ein Korkbohrer gestaltet, jedoch etwa 36 cm lang und mit ca. 3 cm im Durchmesser haltendem Rohr, ist von Fr. Kathreiner angegeben worden; durch Kolben oder Stößel aus massivem Messing oder Holz stößt man die im Rohr dieses Probeziehers befindliche Masse heraus, welche als Probe genommen ist[1]).

Feste Extrakte, ebenfalls von 5 Proz. des Warenpostens und in genügender Menge (um ein brauchbares Durchschnittsmuster zu geben) von dessen äußeren und inneren Teilen genommen, sollen klein geschlagen werden.

---

[1]) Abbildung und genaue Beschreibung siehe H. R. Procter and J. G. Parker, International Association of Leather Trades Chemists. First Conference, London 1897, p. 122.

In letzteren beiden Fällen sind die Muster rasch zu mischen und sofort in eine luftdichte Büchse zu verschließen, zu siegeln und mit Aufschrift zu versehen.

Von ***Valonea, Algarobilla*** und ***allen übrigen Gerbmaterialien,*** welche Staub oder Fasern enthalten, sollen die Muster gezogen werden, indem man zum wenigsten von 5 Proz. der Säcke deren Inhalt auf einem glatten, sauberen Boden in Lagen (Schichten) übereinander ausbreitet. Aus diesem Haufen werden nun, senkrecht zu dessen Oberfläche und bis zum Boden greifend, an mehreren Stellen Muster entnommen und diese gut gemischt. Wo dies nicht geschehen kann, muß das Muster aus der Mitte einer genügenden Anzahl von Säcken genommen werden. Während es sich empfiehlt, Valonea und die meisten übrigen Materialien dem Chemiker gemahlen zu übersenden, ist es jedoch vorzuziehen, daß Dividivi und Algarobilla ungemahlen seien.

Bei Rinde, die ungeschnitten ist, und bei anderen Gerbmaterialien in Bündeln werden von mindestens 3 Proz. derselben aus deren Mitte kurze Abschnitte entnommen, mit einer Säge oder scharfem Beile. Gute Mischung und Verpackung ist auch hier selbstverständlich.

Muster, welche mehr als einem Chemiker zur Beurteilung vorgelegt werden sollen, müssen als ein einziges Muster gezogen, gut gemischt und in die erforderliche Anzahl von Anteilen (nicht weniger als drei) zerlegt werden, welche sofort passend zu verpacken, zu versiegeln und mit Aufschrift zu versehen sind.

II. Vorbereitung der Proben für die Analyse.

Flüssige Extrakte müssen unmittelbar vor dem Auswägen (welches raschestens geschehen soll, um Verlust von Feuchtigkeit zu vermeiden) nochmals flink und gründlich gemischt werden. Besonders achte man darauf, daß der Satz, welcher in vielen Fällen auf dem Boden der Musterflaschen sich befindet, gleichmäßig aufgerührt wird. Nach Päßler („Collegium“ 1904, S. 83) verfährt man folgendermaßen, um die während des Auswägens auf einer feinen Wage entstehenden Feuchtigkeitsverluste zu vermeiden. Ein verschließbares Wägegläschen wird auf feiner Wage genau ausgewogen, sodann auf einer gewöhnlichen Wage austariert, welche bis auf 0,1 g genau wiegt. Alsdann setzt man das der abzuwägenden Extraktmenge entsprechende Gewicht auf die Wagschale und bringt rasch diese Extraktmenge ins Gläschen. Man verschließt dasselbe und wägt es dann nochmals auf der feinen Wage. Ich kann aus eigener Erfahrung dieses scheinbar umständliche Verfahren als gut bezeichnen. Dicke Extrakte, welche sonst nicht gemischt werden können, mögen auf 50° C. erwärmt und gerührt werden, sind aber hierauf rasch abzu-

kühlen, ehe sie gewogen werden. Daß diese Behandlung vorgenommen sei, ist in dem analytischen Berichte ausdrücklich anzugeben.

Feste Extrakte sollen gröblich gepulvert und gut gemischt werden.

Teigige Extrakte werden rasch in einer Reibschale gemischt, und die erforderliche Menge wird so rasch als möglich ausgewogen, um Feuchtigkeitsverlust zu vermeiden.

Wenn Extrakte ***teilweise trocken und teilweise feucht sind,*** so daß keines der oben genannten Verfahren angewandt werden kann, soll das ganze Muster gewogen und bei gewöhnlicher Temperatur so weit getrocknet werden, daß es gepulvert werden kann. Hierauf wird es wieder gewogen, und der Gewichtsverlust als Feuchtigkeit in Rechnung gebracht.

In Fällen, wie bei Gambier, wo es nicht möglich ist, durch Mahlung oder andere mechanische Mittel die Bestandteile des Musters gründlich zu mischen, ist es erlaubt, das Ganze oder einen großen Teil desselben in einer kleinen Menge heißen Wassers zu lösen und, unmittelbar nach gründlichem Durchmischen, einen Anteil der starken Lösung zur Analyse auszuwägen.

Von Rinden und anderen festen Gerbmaterialien soll das ganze Muster oder nicht weniger als 250 g in einer Mühle so fein gemahlen werden, daß es durch ein Sieb geht, das 5 Drähte auf den Zentimeter, also 25 Löcher im Quadratzentimeter hat. Wenn Materialien, wie manche Rinden und Dividivi, faserige Anteile enthalten, die nicht so fein gemahlen werden können, soll das gemahlene Muster gesiebt werden; nun wägt man den durch das Sieb gegangenen und den auf dem Sieb gebliebenen Anteil jeden für sich und vereinigt dann für die Analyse die entsprechenden Gewichtsmengen der beiden Anteile.

III. Herstellung des Auszuges.

Die Stärke der Gerbstofflösung soll so bemessen sein, daß 100 ccm derselben 0,35 bis 0,45 g gerbende Substanzen enthalten.

Die Menge der einzuwägenden Extrakte soll eine bestimmte sein, damit, falls verschiedene Chemiker dasselbe Material zu analysieren haben, mit Lösungen von gleicher Konzentration gearbeitet wird, und infolgedessen die nicht zu vermeidenden Fehlerquellen die gleichen sind. Daher sollen im allgemeinen

bei festen Extrakten Mengen innerhalb der Grenzen von	5—7 g
bei teigförmigen von über 1,2 spez. Gew.	9—12 -
bei flüssigen von mehr als 1,15 spez. Gew.	12—18 -
bei flüssigen von unter 1,15 spez. Gew.	18—20 -

eingewägt werden. Oberste Regel muß jedoch sein, daß der Gehalt von 100 ccm der zu analysierenden Gerbstofflösung (Extraktlösung u. s. w.) 0,35—0,45 g gerbende Stoffe betrage.

Für Rinden und andere rohe vegetabilische Gerbmaterialien sind von Päßler (zur Erzielung der eben angegebenen Konzentration) folgende Zahlen vorgeschlagen worden: Für Algarobilla 9 g, Canaigre 18, Dividivi 9, Eichenlohe 36, Eichenholz 50, Fichtenlohe 32, Garouille 16, Hemlockrinde 32, Kastanienholz 45, Knoppern 12, Mimosa 12, Mangrovenrinde 10, Myrobalanen 12, Quebracho 22, Rove und die übrigen Gallen im allgemeinen 12, Sumach 16, Valonea 14 (Trillo 10), Weidenlohe 36, gebrauchte Materialien 50 g.

Auflösung von Extrakten.

Eine genügende Menge soll in einer bedeckten Schale oder in einem bedeckten Becherglas abgewogen und von da aus nach und nach mit einem Liter kochendem Wasser in einen Literkolben übergespült werden. Dann füllt man den Literkolben unter beständigem Umschütteln bis nahe zum Beginn des Flaschenhalses mit heißem Wasser auf; hat sich noch nicht alles gelöst, so setzt man den Literkolben noch einige Minuten auf das kochende Wasserbad. Nachdem man gut umgeschüttelt hat, bringt man die Flasche unter laufendes, kaltes Wasser, oder kühlt anderweitig rasch auf womöglich 17,5° C., jedenfalls aber auf eine Temperatur zwischen 15 und 20° C. herunter (aber nicht noch weiter!), füllt bis zur Marke auf, mischt gründlich und schreitet sofort zur Filtration.

Die Filtration durfte früher durch Schleicher und Schülls Filtrierpapier No. 605 extrahart erfolgen und durfte unterbleiben, wenn die Extraktlösung absolut klar erschien. Vom 15. März 1905 an muß dagegen jede Gerbstofflösung filtriert werden unter Anwendung der Berkefeld-Filtrierkerze, welche zuerst von Dr. Parker und Payne für die Gerbstoffanalyse eingeführt wurde.

Während Papierfilter merkliche Mengen Gerbstoff aus wässeriger Lösung aufnehmen, tut dies die Berkefeld-Filtrierkerze nicht. Sie kann in verschiedenen Größen (z. B. Länge 6, Durchmesser $1^1/_2$ cm und 10 : ca. 3 cm) gekauft werden. Um sie von Eisenverbindungen und anderen Verunreinigungen zu befreien, welche die Gerbstofflösung verändern würden, kocht man dieselben mit reiner, 10-proz. Chlorwasserstoffsäure, wäscht sehr gut erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus und trocknet schließlich. — Die Filterkerzen sind zylindrisch, am einen Ende gewölbt und geschlossen, am andern Ende offen, mit einer tiefen Höhlung versehen (inwendig hohl). Nachdem sie gereinigt und getrocknet sind, wird mittels Schellacks an das offene Ende ein Glasrohr von ge-

eigneter Größe befestigt, welches man wenige mm in die Höhlung ragen läßt; dieses Glasrohr steckt man durch einen Trichter, indem zwischen beiden ein dicht schließender Gummistopfen (vergl. Fig. 95) angebracht wird. Den mit der reinen Kerze beschickten Trichter bringt man nun auf eine Filtrierflasche, welche durch Gummischlauch mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt wird. Nun kann man die Lösung filtrieren; man gießt sie in den Trichter und evakuiert stark (bis auf 40 mm), worauf man den Gummischlauch durch einen Quetschhahn gänzlich abschließt und von der Luftpumpe abnimmt. Daß die Gummiverschlüsse gut schließen müssen, ist selbstverständlich. In etwa einer Viertelstunde filtrieren $^3/_4$, oder doch die Hälfte des zur Analyse bestimmten Liters Lösung. Die ersten 150 oder 200 ccm werden verworfen, dann filtriert man etwa 500 ccm und entnimmt diesen die abzumessenden Quantitäten für die Analyse. Da das Vakuum während des Filtrierens immer abnimmt, so ist der Verlust durch Verdunstung geringer als bei dem früheren Verfahren. Man kann den Trichter mit einer Glasplatte bedecken, um auch hierdurch den „Verlust durch Verdunstung" möglichst einzuschränken. — Dicke Lösungen von Quebrachoextrakt filtrieren häufig bald langsam, doch kann man dadurch die Geschwindigkeit wieder erhöhen, daß man mit einer steifen Bürste (Zahnbürste), die man vorher mit einer besonderen Portion der Flüssigkeit gewaschen hat, die Kerze abbürstet, (Parker und Payne, „Collegium" 120 (1904)). Nach beendigter Filtration reinigt man die Kerze, indem man sie aus dem Trichter nimmt und mit einer steifen Bürste (s. o.) unter dem geöffneten Hahne der Wasserleitung gründlich abbürstet. Man setzt sie dann wieder in einen Trichter und saugt mindestens 1 l destilliertes Wasser hindurch; dann ist die Kerze wieder gebrauchsfertig. Neuerdings nimmt man die Kerze 11 cm lang, 3 cm breit und befestigt sie mittels Gummibandes in einer trichterförmigen Erweiterung des Abflußrohres („Collegium" No. 144).

Fig. 94.

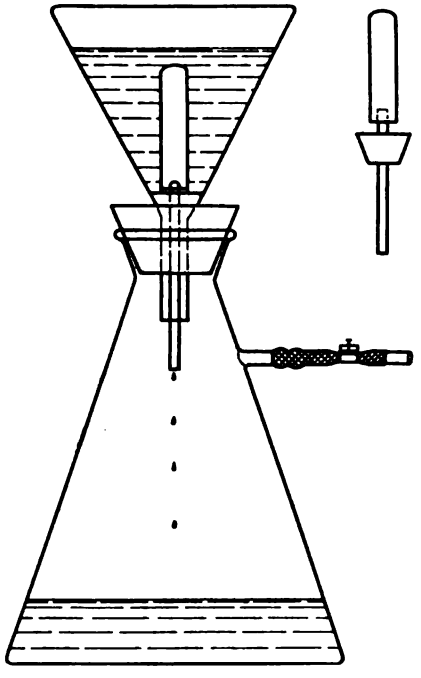


Fig. 95.

Ausziehen fester Gerbmaterialien (Rinden u. s. w.).

Von diesen wird soviel abgewogen, daß eine Lösung von vorgeschriebener Stärke entsteht (s. o., 0,35—0,45 gerbende Substanzen in 100 ccm). Nicht weniger als 500 ccm des Auszuges sollen hergestellt werden bei einer Temperatur, die 50° C. nicht übersteigt, worauf dann dieselbe rasch auf 100° erhöht wird. Man setzt das Ausziehen so lange fort, bis das Durchgelaufene 1 l beträgt.

Bei der Extraktion fester Gerbmaterialien ist die Anwendung des Apparates von B. Weiß, welcher im Prinzip dem von Soxhlet zur Fettbestimmung angegebenen ähnelt, verboten.

Der Kochsche Extraktionsapparat („Flaschenextraktor", s. S. 704) darf verwendet werden; der Meßkolben, in welchen bei diesem die Lösung abfließt, darf aber während der Extraktion nicht gekühlt werden.

Ähnlich dem Kochschen Extraktionsapparate ist der „Heberextraktor", zur Anwendung der sogen. „Becherglasmethode", beschrieben von Procter[1]), welche von den englischen Chemikern vielfach bevorzugt wird. Das zu extrahierende Material wird in einem offenen Becherglase von fast ½ l (16 Unzen) Inhalt in ein Wasserbad gestellt. Dicht über dem Boden dieses Glases befindet sich ein Glockentrichter, der an seinem breiten Ende mit Seidengaze überbunden ist. Derselbe wird umgeben von einer ca. 2 cm hohen Schicht extrahierten Seesandes, über diesem liegt das Gerbmaterial.

Das lange Rohr des Trichters ist zweimal rechtwinklig gebogen und bildet so einen Heber, dessen langes, äußeres Ende noch durch ein Glasrohr verlängert wird. Man befestigt dieses mittels eines kurzen Kautschukschlauches, an welchem sich ein Schraubenquetschhahn befindet, um den Abfluß damit regulieren zu können. Das Gerbmaterial überschichtet man mit kaltem Wasser und läßt dies über Nacht oder doch einige Stunden einziehen. Dann erhitzt man das Wasserbad und setzt den Heber in Tätigkeit, indem man vorsichtig ansaugt. Etwa 500 ccm sollen ablaufen, ehe die Temperatur 50° übersteigt[2]); dann erhöht man diese

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, 331; Bericht über die Verhandlungen der Londoner Gerbstoffchemiker-Konferenz, S. 75 ff. (englisch).

[2]) Extrahiert man von Anfang an mit Wasser von 100°, so erhält man nicht das Maximum des Gerbstoffs in Lösung; teils wird von diesem etwas zerstört, teils und noch mehr wird Gerbstoff fixiert bezw. absorbiert, wenn er in Berührung mit dem zu extrahierenden Material gekocht wird (Fiebing, Palmer und Hughes, Parker und Procter). Bei Untersuchungen von gebrauchten Gerbmaterialien soll es in solchen Fällen, wo es unmöglich erscheint, bei Einhaltung der vom Internationalen Verein der Lederindustrie-Chemiker für die Extraktion aufgestellten Regeln eine Lösung von der vorgeschriebenen Konzentration zu er-

rasch auf 100°. Man fährt mit der Extraktion fort, bis die ablaufende Flüssigkeit 1 l beträgt; die ganze Prozedur dauert wenigstens 2 Stunden.

Wird in besonderen Fällen die Extraktion mit Kochs oder Procters Apparat noch länger (als 2 Stunden) fortgesetzt, so soll der zweite Auszug für sich allein untersucht und das Ergebnis im Analysenbericht als schwer lösliche Substanzen besonders aufgeführt werden.

IV. Bestimmung der „Gerbenden Stoffe" und „Nichtgerbstoffe" u. s. w.

1. Gesamtlösliches. 50 ccm der klar filtrierten Gerbstofflösung, oder auch eine kleinere Menge, wenn die angewendete analytische Wage von genügender Empfindlichkeit ist, sollen in einer offenen, gewogenen Schale von Platin, Normalglas, Porzellan oder Nickel auf dem Wasserbade eingedampft werden. Dann soll der Rückstand bis zu gleichbleibendem Gewichte im Luftbade zwischen 100 und 105° C. getrocknet werden (oder bei nicht mehr als 100° im Vakuum), wobei (nötigenfalls durch Überdecken von Filtrierpapier) Sorge zu tragen ist, daß kein Verlust durch Abspringen des Rückstandes entsteht.

Bei der Bestimmung dieses Gesamtrückstandes, sowie auch der Nichtgerbstoffe zeigte es sich häufig, daß beim Trocknen der Verdampfungsrückstände infolge von Einwirkung der Luft — welche z. B. bei Quebrachogerbstoff nach Versuchen einen Teil des Wasserstoffs durch Oxydation hinwegnimmt — eine Gewichtskonstanz nicht zu erreichen ist. Die internationale Assoziation der Lederindustrie-Chemiker empfiehlt daher, zur Bestimmung des Rückstandes der Gerbstofflösungen und der Nichtgerbstoffe Vakuumöfen oder ähnliche Apparate zu verwenden.

2. Nichtgerbstoffe. Bis auf weiteres soll die Hautfiltermethode angenommen werden, und zwar unter Anwendung der Glockenform des Filters, des „Glockenfilters", wie es Prof. Procter (s. w. u.) beschrieben hat. Man verwende dabei 6,5 bis 7,5 g Hautpulver; das Filtrat wird dabei so lange weggeschüttet (oder bei Seite gestellt), als es eine Trübung mit einer klaren Tanninlösung gibt.

Derjenige Teil des Filtrates, welcher zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe verwendet werden soll, darf auch mit kochsalzhaltiger Leimlösung keine Trübung geben.

Anm. Vorschrift zur Herstellung der kochsalzhaltigen Leimlösung: 8 bis 9 g beste Gelatine und 100 g reines Chlornatrium

---

halten, erlaubt sein, die Lösung vor der Filtration durch Kochen bei Luftabschluß (in einer Flasche mit einem im Halse befindlichen Trichter) bis zur erforderlichen Stärke zu konzentrieren.

werden in 500 ccm heißem Wasser gelöst; die Lösung filtriert man nach dem Abkühlen auf 20—25° C.

Zur Prüfung des Hautfiltrats bringt man 3—5 ccm in ein Reagensglas und setzt zu dieser klaren Lösung nicht mehr als einen Tropfen der kochsalzhaltigen Leimlösung. Trübung der Lösung oder Bildung eines Niederschlags zeigt die Gegenwart von Gerbstoff an.

Von dem Filtrate, das diesen Anforderungen entspricht, werden dann 50 ccm (oder weniger) in gewogener Schale auf dem Wasserbade eingedampft und bis zum gleichbleibenden Gewichte im Luftbade bei 100—105° C. getrocknet (oder noch besser im Vakuum bei nicht mehr als 100° C.).

Anm. Procters Hautfilter in der von der Gerbstoffchemiker-Konferenz angenommenen Glockenform.

Das Glockenfilter[1]) besteht aus einer Flasche ohne Boden, ist 7 cm lang, hat am Halse 1,8 cm und im übrigen 3 cm Durchmesser.

Mittels eines Gummistopfens ist ein Heberrohr von nicht mehr als 2 mm Durchmesser in den Hals eingesetzt; dasselbe reicht unter dem Stopfen etwa 1 cm weit nach unten und wird an diesem Ende mit ein wenig Watte oder Glaswolle verschlossen, welche kein Hautpulver durchläßt. Die Freiberger Versuchsstation läßt das Ende des kapillaren Heberrohres mit dem Stopfen abschneiden[2]); unter letzterem wird dann zuerst ein Bäuschchen Watte angebracht, welche gut ausgewaschen und getrocknet ist.

Man füllt ca. 7 g Hautpulver nicht gar zu fest ein, nur am Rande etwas fester, damit die Filtration auch durch die Mitte geht. Das Pulver wird in seiner Lage durch ein Stück Musselin oder nicht zu engmaschige, sorgfältig ausgewaschene und getrocknete Gaze gehalten, welches man durch ein Gummiband unten befestigt. Füllt das Hautpulver die Filterglocke nicht ganz, so kann man unter dem Hautpulver, oberhalb der Gaze mit Watte oder nach Fr. Kathreiners Vorschlag mit Glaswolle füllen, welche nichts Lösliches an die Gerbstofflösung abgeben dürfen. Das lange Heberrohr des Glockenfilters läßt man am besten 15 cm weiter nach unten reichen, als den Boden des Glockenfilters selbst.

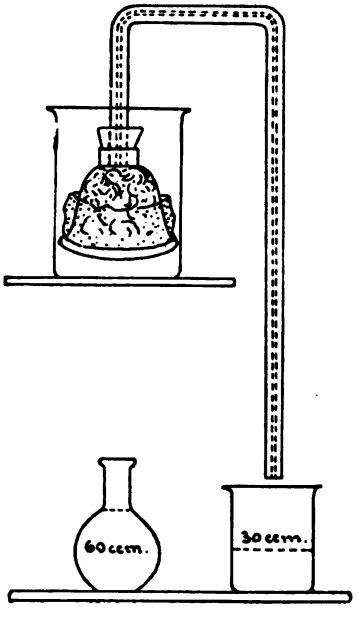
Man bringt nun das Filter in ein ca. 150—200 ccm fassendes Becherglas, befestigt das Heberrohr mittels eines Halters, so daß die Glocke fast bis auf den Boden des Glases reicht, und gießt in dasselbe zunächst nur wenig von der gerbstoffhaltigen Lösung, um das gesamte Hautpulver mit derselben kapillar zu benetzen. Nachdem diese Durchfeuchtung des Pulvers in etwa 1 Stunde erfolgt ist, wird das Becherglas

[1]) Bezugsquelle: Arthur Meißner, Freiberg (Sachsen).

[2]) Diese Abänderung ist nicht wesentlich.

gefüllt und an dem Heberrohr vorsichtig gesaugt, bis das Filtrat langsam abtropft. Die Filtration von 90 bis 100 cm dauert etwa 1 ½ bis 2 Stunden. Die ersten abgeheberten 30 ccm läßt man weglaufen, die nächsten 50 ccm werden verdampft zur Bestimmung des Nichtgerbstoffs. Am einfachsten ist es, 60 ccm in einem mit Marke versehenen Kölbchen aufzufangen und davon 50 ccm abzupipettieren. — Der Vorteil dieser Glockenform soll darin bestehen, daß die Gerbstofflösung die Masse des Hautpulvers besser durchdringt, während bei der Röhrenform der Wiener Versuchsstation die Flüssigkeit geneigt sei, am Rande des Glases emporzusteigen, so daß ein erheblicher Teil des Hautpulvers in der Mitte gar nicht zur Wirkung komme. Allerdings muß die Flüssigkeit, wenn sie an der Seite des Glockenfilters aufsteigt, einen viel längeren Weg an der Glaswand hinauf, einen Winkel an der Biegung der Flasche beschreibend, und endlich am Rohre (bei der gewöhnlichen Konstruktion des Filters etwa 1 cm) hinab, zurücklegen, als wenn sie direkt mitten hindurchgeht. Besonders fest muß das Hautfilter nach Fr. Kathreiner gestopft werden, wenn es sich um Analysen von Extrakten handelt, welche mit Bisulfiten behandelt worden sind; andernfalls wird das Filtrat nicht völlig gerbstofffrei erhalten.

Fig. 96.



Die Menge des Bisulfits kann annähernd bestimmt werden, indem man die von Gerbstoff befreite Flüssigkeit in besonderer Portion mit Jodlösung titriert; nach Kathreiners Versuchen gehen etwa 80 Proz. der gesamten Bisulfitmenge ins Filtrat (von der Behandlung mit Hautpulver).

Statt 50 ccm verdampfen Parker und Procter nur 25 ccm und wägen den Rückstand auf einer Wage von 0,1 mg Empfindlichkeit. Um Gerbbrühen für die Analyse zu sterilisieren, kann man 3—5 Tropfen ätherisches Senföl pro Liter zusetzen. Gebrauchte saure Brühen werden nicht nach der Hautfiltermethode von Gerbstoff befreit, sondern nach der „amerikanischen Schüttelmethode". Während inbetreff der übrigen Details des amerikanischen Verfahrens der Gerbstoffbestimmung auf die Beschreibung im „Collegium", 1902, S. 75, verwiesen werden

muß, interessiert uns hier nur ihre Bestimmung der Nichtgerbstoffe. Die amerikanische Schüttelmethode benutzt hierzu chromiertes Hautpulver. Man präpariert für jede Analyse 20 g zellulosefreies Hautpulver[1]), indem man es 24 Stunden mit 500 ccm Wasser stehen läßt, dem man 0,6 g Chromalaun, in Wasser gelöst, zugesetzt hat. Die eine Hälfte der Chromalaunlösung wird anfangs, die andere wenigstens 6 Stunden vor Beendigung der Digestion zugesetzt. Man preßt durch Leinen ab und wäscht das Hautpulver so lange mit Wasser weiter, bis das Ablaufende mit Chlorbaryum keinen Niederschlag mehr gibt. Dann drückt man das Hautpulver gründlich mit der Hand aus und entfernt noch soviel Wasser als möglich mit Hilfe einer Presse. Man wägt das abgepreßte Hautpulver und nimmt davon annähernd ein Viertel zur Feuchtigkeitsbestimmung. Dieses Viertel wird genau gewogen und zur Konstanz getrocknet. Die übrigen drei Viertel wägt man genau und gibt sie zu 200 ccm der ursprünglichen Gerbstofflösung; man schüttelt mit einem beliebigen Schüttelapparat 10 Minuten lang, gießt dann alles auf einen Trichter, dessen Rohr man mit einem Wattepfropf verschlossen hat, und gießt die ablaufende Flüssigkeit wieder in den Trichter, bis sie gänzlich klar abläuft, dampft von dem klaren Filtrate 100 (in Europa nimmt man meist 50) ccm ein und trocknet sie während 6 Stunden im Luftbade bei 100° oder bis zur Konstanz im Vakuum bei 70° C. Das Gewicht dieses Rückstandes muß noch umgerechnet werden wegen der Verdünnung, die durch das in dem gepreßten Hautpulver noch enthaltene Wasser verursacht wird.

Gerbstofflösungen, welche aus gebrauchten säurehaltigen Materialien dargestellt sind, müssen auch nach der „Schüttelmethode" untersucht werden. Auch in sonstigen Fällen ist es den Mitgliedern des internationalen Vereins der Lederindustriechemiker gestattet, nach der amerikanischen Methode zu arbeiten, wenn sie es im Analysenbericht angeben; in Europa hat sie sich jedoch fast nicht eingebürgert.

3. Hautpulver. Man muß bei dem allerbesten Hautpulver bleiben, welches man bekommen kann. Der Stickstoffgehalt des Hautpulvers darf nur durch Zusatz reiner Zellulose herabgesetzt sein (und nicht unter 11,5 Proz. N herabgehen, s. unter „Hautpulver" S. 704). Das Hautpulver muß genügende Absorptionsfähigkeit für den Gebrauch im Filter haben.

Stellt man einen blinden Versuch mit destilliertem Wasser an, wie bei einer Gerbstoffbestimmung, d. h. läßt man das Hautpulver, etwa 7 g, sich in der Glocke vollständig mit destilliertem Wasser vollsaugen, gießt dann die ersten 30 nicht zu rasch abgeheberten ccm weg und verdampft

---

[1]) Auch dieses Hautpulver liefern Mehner & Stransky, Freiberg (Sa.), doch muß es ausdrücklich als „zellulosefrei" bestellt werden.

die dann folgenden 50 ccm, so soll deren Abdampfrückstand nach dem Trocknen das Gewicht von 5 mg nicht übersteigen.

4. Feuchtigkeit. Die Bestimmung der Feuchtigkeit im Gerbstoffmuster geschieht durch Trocknen eines kleinen Anteils desselben bei einer Temperatur, wie sie für die Trocknung des Gesamtlöslichen (siehe IV, 1) oben angegeben ist.

5. Analysenbericht. Der Bericht über eine vollständige Analyse soll erstattet werden, wie folgt:

1. Von der Haut aufgenommene gerbende Substanzen. Deren Menge wird gefunden durch Abziehen der Menge der nicht gerbenden löslichen Stoffe (gefunden durch Abdampfen des Hautpulverfiltrats) von der Menge des Gesamtlöslichen.

2. Lösliche Nichtgerbstoffe. Deren Menge wird gefunden durch Verdampfen des Filtrates vom Hautpulverfilter.

3. Unlösliches. Durch Abziehen des „Gesamtlöslichen" von der Menge der „gesamten Trockensubstanz" erfährt man die Menge des Unlöslichen.

4. Feuchtigkeit. Sie wird bestimmt durch Trocknen eines Teiles der Probe bei jener Temperatur, wie sie bei der Bestimmung des Gesamtlöslichen angenommen wurde.

Die Resultate etwaiger anderer gemachter Bestimmungen sollen getrennt von obigen Angaben, als besonderer Anhang, mitgeteilt werden. Als „kaltlöslich" dürfen nur solche Extrakte bezeichnet werden, die nicht mehr als 2 Proz. Unlösliches enthalten.

Werden doppelte Analysen von irgend einem Gerbmaterial oder Extrakt ausgeführt, so können beide Analysen auf einem Analysenformular aufgeführt, oder die beiden Resultate auf getrennten Formularen mitgeteilt werden. In letzterem Falle müssen aber beide Formulare den Vermerk: „Duplikat" tragen.

Anm. Seit Februar 1902 erscheint das „Collegium", wissenschaftlich-technische Beilage des „Ledermarkt". Dasselbe ist das Organ des internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker. U. a. sind darin viele wertvolle Abhandlungen über Gerbstoffbestimmungen enthalten. Ehren-Redakteur: Herr K. Schorlemmer in Worms.

Leder.

Von

Dr. Johannes Paeßler.

Vorstand der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg in Sachsen.

In diesem Abschnitte sollen die Hilfsstoffe der Gerberei, soweit sie noch nicht an anderer Stelle besprochen worden sind, behandelt und die Methoden zu ihrer Bewertung zusammengestellt werden; weiter finden jene Verfahren Erwähnung, welche die Ausübung einer gewissen Kontrolle beim Gerbereibetriebe ermöglichen; endlich soll der Gang der Untersuchung beim fertigen Produkte, dem Leder, angeführt werden[1]).

I. Hilfsstoffe der Gerberei.

Das Wasser[2]). Für die Zwecke der Lohgerberei (Rotgerberei) soll es möglichst frei von kohlensauren Erdalkalien sein, da diese beim Auslaugen der Gerbmaterialien einen Verlust an Gerbstoff bedingen. In gerberischen Kreisen wird den einzelnen im Wasser gelösten Mineralstoffen eine große Bedeutung hinsichtlich der Einwirkung auf das Lederrendement, auf die Qualität des fertigen Leders u. s. w. zugeschrieben. Man überschätzt in dieser Beziehung die Bedeutung der gelösten Mineralstoffe, wenigstens ist der Einfluß derselben bei den Vorarbeiten in der Gerberei und beim eigentlichen Gerbeprozesse noch nicht genügend erwiesen. Vermutlich ist die Temperatur des Wassers hierbei ein wichtigerer Faktor als die Menge der gelösten mineralischen Stoffe. Im allgemeinen kann man sagen, daß ein Wasser mit wenig gelösten Mineralstoffen für gerberische Zwecke vorteilhafter ist als ein an Mineralstoffen reiches Wasser; ferner ist für die Zwecke der Unterledergerberei

[1]) Procter, Leather Industries' Laboratory Book 1898, London, E. & F. N. Spon. Deutsche Übersetzung von Dr. Paeßler (Berlin 1901, Julius Springer).

[2]) F. Simand, Das Wasser in der Gerberei. Gerber, 1889, Bd. 15, S. 205. Vergl. auch Bd. I, S. 768 ff. Dingl. polytechn. Journal 1896, Bd. 299.

einem Wasser von gleichmäßiger, niedriger Temperatur, für die Zwecke der Oberledergerberei einem Wasser von nicht zu niedriger Temperatur der Vorzug zu geben. Zweifellos ist auch der Gehalt eines Wassers an lebenden organisierten Stoffen, wie Bakterien und Hefearten, und an unorganisierten Fermenten, den sogen. „Enzymen", von hervorragendem Einfluß auf die Qualität des Leders; doch liegen hierüber noch keine näheren Untersuchungen vor.

Wässer von hoher vorübergehender Härte (Bd. I, S. 779) können bei Verarbeitung von Häuten und Fellen, bei denen die Haarlockerung durch Äschern oder Anschwöden erreicht worden ist, insofern schädlich wirken, als beim Wässern nach dem Haaren aus der kalkhaltigen Brühe auf dem Narben sich kohlensaurer Kalk niederschlägt, der bei den späteren Reinmachearbeiten nur schwer wieder zu entfernen ist. Diese Kalkflecke sind besonders störend bei den feineren Ledersorten, die gefärbt werden, namentlich bei Glacéleder; diese Flecke, welche man als Kalkschatten oder Schattenflecke bezeichnet, sind an den fertigen ungefärbten Fellen als matte Stellen, an den gefärbten Ledern gewöhnlich als lichtere Flecke sichtbar, da dort die Farbe weniger greift.

Wasser mit einem hohen Gehalte an organischen Stoffen ist in der Gerberei möglichst nicht zu verwenden, da ein derartiges Wasser meist auch reich an Fäulnisfermenten ist. Steht kein anderes Wasser zur Verfügung, so ist bei seiner Verwendung große Vorsicht, namentlich bei der sogen. „Wasserarbeit" (Wässern und Weichen), erforderlich; es liegt hier die Gefahr vor, daß die Einwirkung der im Wasser enthaltenen Fäulniserreger sich auf die eigentliche Lederhaut, besonders auf den Narben, erstreckt und diese angreift. Auch am fertigen Leder sind diese Schäden noch sichtbar, welche im Reißen oder Brechen des Narbens, im Stippig-, Pikiertsein (kleinere oder größere Punkte und Stellen, die sich auf der Narbenseite scharf markieren) etc. sich kennzeichnen. Wegen seines im allgemeinen geringeren Gehaltes an organischen Stoffen eignet sich für Gerbereizwecke Brunnen- und Quellwasser besser als Flußwasser.

Ätzkalk. Der als Haarlockerungsmittel zur Verwendung gelangende Kalk soll ein fetter, also magnesiaarmer sein. Bestimmung des Gehaltes an Ca O siehe Bd. I, S. 491.

Schwefelnatrium. Das in den Handel gebrachte Salz ($Na_2S + 9H_2O$) ist von weingelber bis dunkelbrauner Farbe; die verschiedenen Handelssorten sind meist wenig verunreinigt; als Verunreinigungen kommen in Betracht Natriumsulfat, Natriumthiosulfat und Kohleteilchen. Den Gehalt an Na_2S ermittelt man durch Titrieren der Schwefelnatriumlösung (einmal direkt und das andere Mal nach Ausfällung des Na_2S mit Zinksulfatlösung) mit Jodlösung von bekanntem Gehalte (die

Differenz der verbrauchten Jodlösungen wird auf Na_2S nach der Gleichung $Na_2S + J_2 = 2\,NaJ + S$ berechnet[1]) oder durch Titrieren mit einer ammoniakalischen $^1/_{10}$ N.-Zinksulfatlösung unter Zuhilfenahme von Kobaltpapier (Tüpfelmethode) oder nach Simand durch Titrieren einer mit Phenolphtalein versetzten Lösung mit $^1/_2$ N.-Salzsäure bis zum Verschwinden der roten Reaktion. Man erhält in letzterem Falle genau die Hälfte des an Schwefel als Na_2S gebundenen Natriums ($Na_2S + H_2O = NaHS + NaOH$). Vergl. auch Band I, S. 438.

Schwefelarsenverbindungen. Gelber Arsenik (Auripigment), roter Arsenik (Realgar, vom Gerber kurz „Gift" genannt). Die in der Gerberei als Zusatz zum Äscher oder zum Schwödebrei zur Verwendung gelangenden Schwefelarsenverbindungen stellen meist ein Gemenge von rotem und gelbem Arsenik dar. von Schroeder und Schmitz-Dumont[2]) haben nachgewiesen, daß die Wirkung dieser Verbindungen in der Hauptsache auf eine Umsetzung derselben mit dem Kalke zu $Ca(SH)_2$ zurückzuführen ist, daß also der Schwefel der wirksame Bestandteil ist. Zur Wertbestimmung der Schwefelarsenverbindungen hat demnach eine Ermittelung des Schwefelgehaltes zu erfolgen, welche nach bekannten Methoden (Oxydation mit roter rauchender Salpetersäure und Fällung als $BaSO_4$) ausgeführt wird (vergl. Bd. I, S. 282).

Zur Prüfung auf gelöste Eiweißkörper im Weichwasser oder Äscher kann man das von Jolles[3]) angegebene Verfahren sehr gut benutzen: Weich- oder Äscherbrühe wird filtriert, mit klarer Chlorkalklösung versetzt und angesäuert, wobei die Eiweißkörper als flockiger Niederschlag ausfallen. Eitner[4]) empfiehlt an Stelle des Chlorkalkes das Natriumhypochlorit.

II. Gerbmaterialien und Gerbeextrakte.

Über Gerbstoffbestimmung[5]) siehe S. 700 ff.

Zur Unterscheidung der ***Extrakte*** können gewisse Merkmale dienen. Rindenextrakte besitzen im allgemeinen einen höheren Gehalt an Asche als Holzextrakte; doch sind derartige Unterschiede wegen der jetzt häufig vorgenommenen Behandlung der Extrakte mit Mineralsalzen

---

[1]) Paeßler, Die Untersuchung des Schwefelnatriums. Selbstverlag d. Verf.

[2]) Beiträge zur Kenntnis der chemischen Natur der „Ascher". Dinglers polyt. Journal 1896, Bd. 300, Heft 7.

[3]) Zsch. f. analyt. Chemie 1890, Bd. 29, S. 406.

[4]) Gerber 1895, Bd. 21, S. 157 u. 169.

[5]) Paeßler, Die Untersuchungsmethoden der pflanzlichen Gerbmaterialien. Selbstverlag des Verfassers, 1899.

kaum noch beweiskräftig. Die auf gewichtsanalytischem Wege und nach der Löwenthalschen Methode gefundenen Gerbstoffprozente liegen bei den Holzextrakten viel näher aneinander als bei den Rindenextrakten; die Löwenthalsche Methode kann nach dieser Richtung hin gute Dienste leisten. Quebrachoholzextrakt läßt sich, wenn er rein ist und keine sonstige Behandlung erfahren hat, leicht daran erkennen (abgesehen von seinem übrigen Verhalten, wie Schwerlöslichkeit und rote Farbe), daß auf 100 Teile wasserfreien Extrakt 80—95 Teile gerbende Substanz (nach der gewichtsanalytischen Methode) kommen. Seit einigen Jahren kommen kaltlösliche Quebrachoextrakte auf den Markt, welche durch Behandlung mit Chemikalien, meist mit Sulfiten oder Bisulfiten, kaltlöslich gemacht worden sind. Sumachextrakt hat einen eigentümlichen teeartigen Geruch; Chestnut-Oak-Extrakt (Kastanieneiche) zeigt Fluoreszenz des Hautfiltrates; Mimosenrindenextrakt gibt nach Simand in sehr verdünnter, klar filtrierter Lösung mit einem Tropfen Barytwasser, den man nahe der Oberfläche vorsichtig einfallen läßt, einen grünbläulichen, rasch rotbraun werdenden Niederschlag.

Talg (Unschlitt)[1]). Über die Untersuchung bezüglich Reinheit siehe unter „Fette", S. 202. Der Talg für die Zwecke der Lederzurichtung soll vollständig frei von Schwefelsäure sein. Zum Schmieren der verschiedenen Oberledersorten eignet sich besser Weichtalg; für Ledersorten, wie Riemen- und Blankleder, die eingebrannt werden (Auftragen des geschmolzenen Fettes auf das zuvor erwärmte Leder), ist ein Talg mit hohem Schmelzpunkt, wie Preßtalg, Schöpstalg, vorzuziehen.

Japantalg (Fischtalg) ist ein Nebenprodukt der Trangewinnung (die ganzen Fische werden mazeriert und warm gepreßt; der daraus gewonnene Tran setzt bei niedriger Temperatur den Fischtalg ab). Er soll nicht viel oder keine leimartigen, von der Darstellung herrührenden Substanzen enthalten. Zur Bestimmung derselben erwärmt man 20 g mit ca. 150 ccm Petroläther, filtriert durch ein gewogenes, zuvor getrocknetes Asbestfiltrierröhrchen, wäscht den Rückstand öfter nach, trocknet und wägt. Man findet mitunter 6 Proz. und mehr von diesen Nichtfetten; je weniger davon vorhanden sind, um so besser verwendbar ist der Japantalg.

Tran. Die Trane finden eine umfangreiche Verwendung als Lederschmiermittel. Man hat in der Hauptsache folgende Trane zu unterscheiden:

1. Specktrane, aus dem Speck der Seesäugetiere: Robbentrane Waltrane.

---

[1]) Schmitz-Dumont, Beiträge zur Untersuchung der Lederfette. Dingl. polyt. Journal 1895, Bd. 296, Heft 9—11.

2. Lebertrane, aus den Lebern von Fischen: Dorschtran, Eishailebertran = Haakjarringstran.

3. Fischtrane, durch Pressen der ganzen Fische gewonnen: Heringstran, Sardellentran (Japantran), Sardinentran etc.

4. Trane aus Abfällen.

Der Farbe der Trane nach unterscheidet man im Handel dunkle, braune, braunblanke, blanke und gelbblanke Trane.

Diese verschiedenen Trane sind nur sehr schwer mit Sicherheit voneinander zu unterscheiden. Von allen Farbenreaktionen der Trane, die hierzu in Vorschlag gebracht worden sind, ist folgende allein, die halbwegs sichere Unterscheidungsmerkmale bietet: Gibt man einige Tropfen Tran auf ein Uhrglas und läßt mittels eines Glasstabes vom Rande einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zufließen, den man sogleich verrührt, so tritt bei Specktranen eine gelbbraune bis braune, bei den Lebertranen, mit Ausnahme des Haakjarringstranes, eine rotbraune Färbung auf, letzterer wird dagegen intensiv methylviolett; nach einiger Zeit werden die Trane mißfarbig. Man kann auch die Trane in der 6—8 fachen Menge Schwefelkohlenstoff in einem Probiergläschen lösen und einige Tropfen etwas verdünnte Schwefelsäure (90-proz.) zugeben, ohne zu schütteln. Auf dem Wege, den die einzelnen Schwefelsäuretropfen genommen, färbt sich der Schwefelkohlenstoff in den oben angegebenen Farben, besonders schön gelingt die Reaktion beim Haakjarringstran. Schüttelt man die mit Schwefelsäure versetzte Lösung und läßt die Probiergläschen über Nacht stehen, so färbt sich bei Dorschlebertranen der Schwefelkohlenstoff schön kirschrot. Robbentrane zeigen nur eine gelbliche Färbung mit schwachem rötlichen Scheine. Sehr schön gelingt die Reaktion bei lichten Tranen. Alte Haakjarringstrane zeigen die methylviolette Farbenreaktion nicht mehr; der Tran und die Schwefelkohlenstoff-Lösung färben sich durch Schwefelsäure rotviolett bis rotbraun wie bei den Lebertranen. Die unter 3. und 4. aufgeführten Trane werden mit konzentrierter Schwefelsäure dunkelbraun und mißfarbig.

Die Dichte der Trane bei 15° C. schwankt von 0,914 (Tran aus Abfällen) bis 0,935 (Tunfisch-, Sardellentran); der Brechungsexponent (mit Abbes Refraktometer bestimmt) von 1,471—1,481, im allgemeinen entspricht der größeren Dichte der größere Brechungsexponent. Der Schmelzpunkt der Fettsäuren liegt zwischen 10 und 38° C., den Tranen mit größerer Dichte entspricht gewöhnlich auch ein höherer Schmelzpunkt der Fettsäuren. Die Fettsäuren der Fischtrane haben gewöhnlich einen über 30° C. liegenden Schmelzpunkt.

Die Trane werden zuweilen mit Harzölen oder mit Mineralölen (Vaselinölen) oder einem Gemisch beider verfälscht. Die Bestimmung

der Dichte und des Brechungsexponenten eines Tranes kann als qualitativer Nachweis von derartigen Verfälschungen dienen. Harzöle, welche hier in Betracht kommen (nämlich nicht zu dünnflüssige), haben ein spez. Gewicht von 0,980—0,996, der Brechungsexponent liegt bei 1,532 bis 1,552, bei Vaselinölen liegen diese Zahlen zwischen 0,890—0,910 beziehungsweise 1,490—1,509. Durch Harzöl wird das spezifische Gewicht und der Brechungsexponent erhöht; Vaselinöl setzt das spezifische Gewicht herunter und erhöht den Brechungsexponenten. Das Verfälschen von Tranen mit Harz- und Vaselinölen wird gewöhnlich mit einem beträchtlichen Prozentsatze vorgenommen, so daß der Nachweis sehr leicht ist. Durch Ermittelung des spezifischen Gewichtes und Brechungsexponenten eines verfälschten Tranes kann man innerhalb gewisser Grenzen (10—15 Proz.) auch einen Schluß ziehen, wieviel ein Tran davon enthält.

Kann aus dem spezifischen Gewichte und dem Brechungsexponenten nicht mit Sicherheit geschlossen werden, ob ein Tran verfälscht ist oder nicht, so schreitet man zu der qualitativen Verseifungsprobe, die übrigens immer angezeigt ist (10 g Tran, 3 g Ätznatron in 5 ccm Wasser und 40—50 ccm Alkohol gelöst und am Rückflußkühler verseift). Die Seife löst sich, wenn erheblichere Menge an Verfälschungsmitteln vorhanden war, nicht vollständig in alkoholhaltigem Wasser (1 : 15); ist wenig, besonders von Vaselinöl, beigemischt, so ist die Lösung ziemlich klar. Man zerlegt alsdann mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und wäscht die Fettsäuren etc. auf dem Filter mit heißem Wasser aus, löst einen Teil derselben in der 3—4 fachen Menge Alkohol, worin sich, wenn eben mit wenig Vaselinöl etc. verfälscht war, alles lösen wird (ist viel davon zugesetzt, so ist durch die angegebene Alkoholmenge nicht alles in Lösung zu bringen), und versetzt bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Ammoniak; es entsteht eine deutliche Trübung, selbst wenn nur einige Prozente an Unverseifbarem im Trane enthalten sind, und es zeigen sich nur einzelne Flocken oder die Lösung bleibt klar, wenn der Tran rein war. Verdünnt man die getrübte Seifenlösung mit dem gleichen Volumen Wasser, so scheiden sich die unverseifbaren Öle nach längerer Zeit an der Oberfläche in Tröpfchen ab.

Will man das Unverseifbare quantitativ bestimmen, so wird eine abgewogene Menge des Tranes (10 g) mit 5 g Ätzkali, welches in einigen ccm Wasser gelöst worden ist, und 50 ccm Alkohol in einem Kölbchen am Rückflußkühler verseift, wozu $^1/_2$—1 Stunde, bei schwer verseifbaren Tranen $1^1/_2$—2 Stunden Zeit erforderlich ist. Hierauf gießt man die Glyzerinseife nach Verdünnen mit ca. 50 ccm Wasser in einen Scheidetrichter, wäscht das Kölbchen mit ca. 100 ccm Petroläther, welcher keine über 70° C. siedenden Bestandteile enthalten darf, unter

tüchtigem Umschütteln nach; alsdann wird das Ausschütteln vorgenommen. Dreimaliges Ausschütteln mit je 75—100 ccm genügt vollkommen. Beim erstmaligen Ausschütteln empfiehlt es sich, die Flüssigkeiten nur durch leichtes, anhaltendes Umschwenken zu mischen, um die Entstehung von Emulsionen zu vermeiden. Trotzdem treten bei dem nachfolgenden energischen Schütteln ab und zu noch Emulsionen auf; durch Zugabe einiger ccm heißen Alkohols läßt sich dann schnelle Scheidung der emulgierten Flüssigkeiten herbeiführen. Die Petrolätherauszüge werden vereinigt und zur Entfernung von gelöster Seife dreimal mit etwa dem fünften Teile des Petroläthervolumens entsprechenden Mengen Wasser während je 5 Minuten gut durchgeschüttelt, alsdann wird auf dem Wasserbade der Petroläther abdestilliert. Der Rückstand, das Unverseifbare, wird ohne Verlust mit einer kleinen Menge Petroläther in ein gewogenes Kölbchen übergespült und nach Abdunsten des Lösungsmittels bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was in $^1/_2$ bis 1 Stunde erreicht ist. Die Resultate nach dieser Methode sind befriedigende.

Auch folgendes Verfahren liefert genaue Zahlen: 10 g Tran werden wie oben verseift, in Wasser gelöst, der größte Teil des überschüssigen Alkali mit Salzsäure abgestumpft und mit Baryumchlorid oder Calciumchlorid in geringem Überschusse in der Kälte die Baryt- bezw. Calciumseife gefällt. Diese wird auf einem Filter mit Hilfe der Wasserluftpumpe abgesaugt, mit verdünntem kalten Alkohol (1 : 20) ausgewaschen und im Vakuumexsikkator auf Fließpapier vollständig getrocknet. Die getrocknete Seife wird im Soxhletschen Extraktionsapparate mit chemisch reinem, wasserfreiem, frisch destilliertem Aceton 6 Stunden lang extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Acetons bleibt das Unverseifbare und etwas Wasser zurück; man löst ersteres in wenig Petroläther und trennt im Scheidetrichter; im übrigen verfährt man dann in bekannter Weise.

Der Gehalt der Trane an Oxyfettsäuren (Simand bezeichnet dieselben als Degrasbildner) schwankt von 0,1—6 Proz. Den Tranen mit höherem spez. Gewicht und größerem Brechungsexponenten entspricht im allgemeinen auch ein höherer Gehalt an Oxyfettsäuren. Ältere Trane besitzen in der Regel ebenfalls einen höheren Gehalt an diesen Säuren. Über die Bestimmung der Oxyfettsäuren siehe unter „Degras“.

Die Asche der Trane, wenn überhaupt solche vorhanden, soll möglichst eisenfrei[1]) sein, da sonst die damit behandelten Leder eine Mißfarbe annehmen.

---

[1]) Simand, Über eisenhaltige Tran- und Degrassorten. Gerber 1890, Bd. 16, S. 205.

Ein Zusatz von Baumwollsamenöl zu Tranen bewirkt vermöge des hohen Schmelzpunktes seiner Fettsäuren (34—38° C.) eine beträchtliche Erhöhung desjenigen der Fettsäuren eines damit versetzten Tranes; da nun im allgemeinen die Trane mit hohem Schmelzpunkte der Fettsäuren neben hohem spez. Gewicht auch einen beträchtlichen Gehalt an Oxyfettsäuren aufweisen, den Baumwollsamenöl nicht enthält, so wird man nach Simand aus niedrigem Oxyfettsäuregehalt, geringem spez. Gewichte, wenn nicht älteres Baumwollsamenöl verwendet wurde, dabei hohem Schmelzpunkte der Fettsäuren auf die Anwesenheit von Baumwollsamenöl schließen können. Die Hauptverfälschungsmittel der Trane bleiben aber immer die Vaselinöle.

In Gemischen verschiedener Trane ist es mit den uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln und Methoden nicht möglich, mit Sicherheit die einzelnen Bestandteile anzugeben.

Der grönländische Dreikronentran ist eine Mischung verschiedener Sorten Tran, hauptsächlich Robbentran und Haifischtran, zuweilen auch Waltran. Der schwedische Dreikronentran ist ein Gemisch verschiedener Robbentrane und Fischtrane.

Ein Tran, der als Lederschmiermittel Verwendung findet, soll keine zu hohe Jodzahl besitzen, da er sonst infolge von Oxydationsvorgängen ein Ausharzen des Leders veranlaßt (Näheres hierüber unter „Degras"). Trane mit hoher Jodzahl verlieren durch längeres Kochen vor der Verwendung die Neigung zum Ausharzen.

Unter ***Seelöwentran*** versteht man nach Simand Harzöle (gewöhnlich ordinärster Sorte, spez. Gewicht 0,996), die mit 10—30 Proz. eines intensiv riechenden Tranes zur Herstellung des Trangeruches versetzt werden.

Vaselinöle, Mineralöle[1]), die in der Lederindustrie als Surrogat Verwendung finden, sollen bei 15° C. nie eine Dichte unter 0,900 haben, beim Abkühlen auf tiefere Temperaturen (— 10°) während 1—2 Stunden nur dickflüssig werden und auf keinen Fall beträchtliche Mengen von Paraffin ausscheiden; sie müssen frei von Schwefelsäure sein; man bestimmt dieselbe durch Ausschütteln mit warmem Wasser und Glasperlen. Verfälschungen mit Harzölen erkennt man an der höheren Dichte und dem höheren Brechungsexponenten.

Moëllon, Degras. Man verstand darunter ursprünglich ein nur bei der Sämischgerberei aus Tran gewonnenes Nebenprodukt, welches einen mit Wasser emulsionierten oxydierten Tran darstellt und welches in der Lederindustrie als Lederschmiermittel Verwendung findet; aus

[1]) Simand, Über Vaselinöle als Lederschmiermittel. Gerber 1890, Bd. 16, S. 193.

guten Produkten darf sich das Wasser selbst bei längerem Stehen nicht abscheiden. Dieses Produkt enthält Wasser (etwa 8—20 Proz.) und 5—20 Proz. eines stickstofffreien (nicht stickstoffhaltigen, wie Simand annahm), diesen Hilfsstoff charakterisierenden, sich beim Sämischgerbeprozesse bildenden Körpers, den Simand[1]) als „Degrasbildner", Jean[2]) als „harzartige Substanz" bezeichnete. Fahrion[3]) hat nachgewiesen, daß derselbe aus „Oxyfettsäuren" besteht (beim Sämischprozesse gehen durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft die ungesättigten Fettsäuren bezw. deren Glyzeride in Oxyfettsäuren über), und bezeichnet ihn kurz als „Oxysäuren". Diese Oxyfettsäuren, bezw. deren Glyzeride, befähigen den Tran, sich mit Wasser in sehr vollkommenem Maße zu emulsionieren; diese Eigenschaft ist es, welche bedingt, daß der Moëllon und Degras beim Schmieren des Leders sehr leicht in dasselbe eindringt. Der Moëllon und Degras lassen sich also als wäßrige Emulsionen von mehr oder weniger stark oxydiertem Tran definieren. Moëllon und Degras werden im allgemeinen um so besser sein, d. h. in einer um so besseren Emulsion sich befinden, je höher der Gehalt an Oxyfettsäuren ist; doch ist nach Fahrion hier eine Grenze gesetzt; bei zu weitgehender Oxydation des Tranes beim Sämischprozesse (also bei einem sehr hohen Gehalte an Oxyfettsäuren) gehen aus der Haut auch stickstoffhaltige Substanzen in das Produkt über; dieses erhält dann ein sirupartiges, gelatinöses Aussehen und dringt infolgedessen nur langsam und unvollständig in das Leder ein.

Moëllon oder Degras hat stets eine wesentlich niedrigere Jodzahl als der Tran, aus welchem er hervorgegangen ist; es hängt dies nicht nur mit der beim Sämischprozesse erfolgten Oxydation, sondern auch mit einer Polymerisation der ungesättigten Fettsäuren zusammen. Diese Erniedrigung der Jodzahl ist insofern von Bedeutung, als dadurch dem Trane, bezw. dessen Umwandlungsprodukten, die Neigung, nachträglich im Leder sich zu oxydieren und Ausharzungen zu veranlassen, genommen wird. Nach Fahrion soll die Jodzahl eines Moëllon bezw. Degras (auf wasserfreie Substanz berechnet) möglichst nicht über 100 liegen[4]).

Der beim Sämischprozesse umgewandelte Tran wird entweder durch starkes Auspressen der mit Tran gewalkten Felle gewonnen (das dabei erhaltene Produkt wird dann als „Moëllon" bezeichnet; französishe

[1]) Simand, Zur Degrasanalyse. Gerber 1890, Bd. 16, S. 243.

[2]) Jean, Moniteur scientifique, Bd. 15, S. 889.

[3]) Fahrion, Die Theorie des Sämischprozesses. Zsch. angew. Chemie 1891, H. 6, 15 u. 22. Zur Kenntnis der Trane und des Degras. Chem.-Ztg. 1893, S. 521 ff.

[4]) Fahrion, Zur Hüblschen Jodadditionsmethode. Chem.-Ztg. 1891, No. 98, 1892, No. 49.

oder Preßmethode) oder mit einer Lösung von kohlensauren Alkalien aus dem Leder ausgewaschen und in eine dünne Emulsion (Afterlauge, Urläuter) übergeführt, aus welcher alsdann mit H_2SO_4 der „Degras“ (Weißgerber-Degras) ausgeschieden wird (deutsche Methode). Sehr häufig findet auch eine Kombination beider Methoden statt. Der Moëllon ist immer mehr oder weniger flüssig, der Weißgerberdegras ist konsistenter infolge eines Gehaltes an Seife (auf wasserfreies Produkt bezogen 3—4 Proz.) und an Lederfasern. Im Handel werden diese Bezeichnungen nicht mehr streng auseinander gehalten.

Wasserbestimmung im Moëllon und Degras. Nach Fahrion werden 2—3 g in einem Platintiegel ohne Deckel abgewogen und das Wasser wird direkt mit einer kleinen Bunsenflamme, die man vorsichtig unter dem Tiegel- hin und herbewegt, weggekocht. Der Punkt, bei welchem alles Wasser fort ist, zeigt sich durch ein leises Knistern und ein kleines Rauchwölkchen an und kann bei einiger Übung sehr genau beobachtet werden. Der Wassergehalt schwankt bei den Produkten nach französischer Methode von etwa 8—20 Proz. und bei den Weißgerberdegrassorten von etwa 20—40 Proz.; über 30 Proz. ist jedoch schon nicht mehr als normal zu bezeichnen.

Aschebestimmung. Man verwendet hierzu die zur Wasserbestimmung benutzte Substanz; man verbrennt und verascht dieselbe vorsichtig in bekannter Weise im Platintiegel. Die Aschenmenge beträgt beim Degras nach der Preßmethode einige hundertstel Prozente, bei Weißgerberdegras bis zu 3 Proz. Die Asche von Moëllon besteht zum größten Teile aus Kalk, bei Weißgerberdegras neben Sulfaten aus beträchtlichen Mengen Calciumkarbonat (von Kalkseife herrührend). Degrasasche darf kein Eisenoxyd (herrührend von Eisenseife) enthalten.

Bestimmung der in Petroläther unlöslichen Substanzen (Seife, Lederfasern, Schmutz etc.): Diese Methode ist unter „Japantalg“ beschrieben worden (S. 722).

Bestimmung des Unverseifbaren: Diese Methode ist unter den „Tranen“ aufgeführt worden (S. 724).

Bestimmung der Oxyfettsäuren (nach Fahrion): 10 g Degras werden mit beiläufig 7 g Ätzkali, welches in etwa 10 ccm Wasser gelöst und mit etwa 50 ccm Alkohol versetzt worden ist, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren verseift. Ist der Alkohol vollständig vertrieben, so wird der Schaleninhalt in etwa 100 ccm heißem Wasser gelöst, in einen Scheidetrichter gespült und die Seife durch 40 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Teil Schwefelsäure und 4 Teile Wasser) zersetzt. Nach dem Erkalten wird mit Petroläther, welcher keine über 70 Proz. siedenden Bestandteile enthalten darf, 5 Minuten kräftig durchgeschüttelt. Hat sich nach mehrstündigem Stehen

der Petroläther klar von dem Wasser getrennt, so läßt man letzteres unten ablaufen, wobei sich die Oxyfettsäuren an die Gefäßwandungen anlegen. Man kann alsdann den Petroläther, ohne daß Oxyfettsäuren mitgerissen werden, durch die obere Öffnung des Scheidetrichters abgießen. Man wäscht die Oxyfettsäuren noch mehrmals mit kleinen Mengen Petroläther, löst sie in heißem Alkohol, verdampft die filtrierte Lösung in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade und bringt die Schale nach 1-stündigem Trocknen bei 105° C. zur Wägung.

Mineralsäure. Reagiert der Degras stark sauer, so kocht man 25 g desselben mit 200 ccm H_2O, läßt erkalten, trennt die beiden Schichten mittels eines Scheidetrichters, ermittelt in einem Teile der wässerigen Schicht die Natur der Säure (meist Schwefelsäure) und titriert einen anderen aliquoten Teil mit Normallauge.

Freie Fettsäuren. Man ermittelt die Säurezahl in üblicher Weise und rechnet alsdann auf Prozente Ölsäure um (unter Berücksichtigung eines event. Gehaltes an Mineralsäure).

Dichtebestimmung des wasserfreien Degras nach Simand. Man erwärmt den Degras vorsichtig auf 105° (wie bei der Wasserbestimmung) bis zur Entfernung des Wassers, behandelt den Rückstand nach dem Erkalten mit Petroläther (letzteren muß man zur Entfernung von Seife mit salzsäurehaltigem Wasser ausschütteln; die Salzsäure entfernt man durch Waschen mit Wasser) und filtriert; nach Abdestillieren des Petroläthers erhält man die Fette des Degras. Diesen sind bei gewöhnlicher Temperatur stets flüssig und nur einige scheiden erst nach längerer Zeit feste Bestandteile ab. Mit dem Gehalte an Oxyfettsäuren steigt das spez. Gew. sehr rasch, der Brechungsexponent weniger. Simand teilt folgende hierauf bezügliche Beispiele mit:

	Spez. Gew.	Oxyfettsäuren	Brechungsexponent	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Asche
1.	0·9603	16·65 %	1·474	30·5—31° C.	0·078 %
2.	0·9749	18·53 -	1·480	33·5—34° -	0·025 -
3.	0·9785	18·39 -	1·478	34·5—35° -	0·062 -
4.	0·9915	23·83 -[1])	1·486	34—34·5° -	0·019 -

Die bei 2 und 4 zur Fabrikation verwendeten Trane hatten das spez. Gew. 0,9269, bezw. 0,9294, enthielten 1,18 Proz., bezw. 1,47 Proz. Oxyfettsäuren; der Schmelzpunkt der Fettsäuren lag bei 31—31,5° C.

Eitner[2]) hat auch Untersuchungen nach dieser Richtung hin ausgeführt.

---

[1]) Diese Zahlen rühren von einer Probe einer böhmischen Degrasfabrik her und sind die höchsten, die Simand je gefunden.

[2]) Gerber, 1898, Bd. 19, S. 243 u. 257.

Seit einer Reihe von Jahren werden künstliche Degras hergestellt, welche nicht mit Hilfe des Sämischprozesses, sondern durch Oxydation von Tran (durch Einleiten von Luft in der Wärme oder mit Hilfe anderer Oxydationsmittel) und nachheriges Emulsionieren mit Wasser erzeugt worden sind. Wenn derartige Produkte aus gutem Rohmaterial hergestellt und genügend oxydiert und emulsioniert sind, so sind sie ebenso gut verwendbar und ebenso wertvoll als natürlicher Moëllon und Degras. Außer diesen kommen im Handel eine große Anzahl mit billigen Fetten vermischte Produkte vor. Man geht hierbei von einem natürlichen oder von einem künstlichen Degras aus und gibt diesem Zusätze von Tran, Talg, Palmkernfett, Kokosfett, Wollfett, Vaseline, Vaselinölen, Harzölen, Kolophonium u. dergl. mehr.

Ein beträchtlicher Zusatz von Talg erhöht den Schmelzpunkt der Fettsäuren, ein solcher von Kokos- oder Palmkernfett die Verseifungszahl, welche bei normalem Degras (bezogen auf wasserfreie Substanz) etwa ebenso hoch oder etwas höher wie bei Tranen liegt.

Vaseline, Vaselinöle und Harzöle werden in der gleichen Weise wie bei Tranen bestimmt.

Zur Bestimmung des Wollfettes[1]) werden 5—6 g Degras in üblicher Weise verseift, die Fettsäuren aus der Seifenlösung abgeschieden und mit Äther behandelt. Diese Ätherlösung wird im gewogenen Kolben abgetrieben, der Rückstand mit der $1^1/_2$-fachen Menge Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, mit Wasser versetzt und zur Entfernung der Essigsäure mehrmals mit Wasser ausgekocht; man trocknet nachher und löst die acetylierten Fettsäuren, den Essigsäure-Cholesterylester etc. in der 15-fachen Menge Alkohol (75—150 ccm.) in der Kochhitze auf und kühlt wieder ab. Es scheidet sich der in der Kälte sehr schwer lösliche und beinahe vollständig wieder ausfallende Essigsäure-Cholesterylester ab, welcher abfiltriert, noch zweimal aus der 15-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert (zur möglichst vollständigen Entfernung des Vasalinöles) und alsdann in Äther gelöst wird; der Äther wird abdestilliert und der Rückstand gewogen. Wollfett liefert im Mittel aus unter sich allerdings sehr stark differierenden Zahlen (9,59—18,71 Proz.) 14,05 Proz. Cholesterinester. Multipliziert man das Gewicht des Esters mit 7, so erhält man in ganz roher Annäherung den Wollfettgehalt.

Ein Gehalt an Wollfett ist nach Simand an der glänzenden Oberfläche des erstarrten Fettes oder, wenn dieses nicht erstarrt, an der glänzenden, nicht krystallinischen Oberfläche der nach dem Verseifen abgeschiedenen Fettsäuren kenntlich. Auch tritt, namentlich beim Reiben auf der Handfläche, der charakteristische Geruch des Wollfettes hervor.

---

[1]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 4. Auflage, S. 433.

Zur Bestimmung des Kolophoniums (Harz) wird die von der Ermittelung des Unverseifbaren herrührende Seifenlösung mit Salzsäure zerlegt und ausgewaschen; die abgeschiedenen Harz- und Fettsäuren werden in Alkohol gelöst und die Lösung wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht. In einem aliquoten Teile wird durch Eindampfen die Menge der Harzsäuren und Fettsäuren und in einem anderen die Menge der Harzsäuren nach v. Hübl und Stadler[1]) bestimmt. Das Silbersalz beider wird mit Äther extrahiert; es löst sich harzsaures Silber, welches man mit Salzsäure zerlegt.

Alaun und schwefelsaure Tonerde, welche in der Weißgerberei, sowie auch zum Klären von Gerbebrühen in der Lohgerberei Verwendung finden, sollen eisenfrei sein. Die Prüfung auf Eisenverbindungen erfolgt in bekannter Weise (vergl. Bd. I, S. 625).

Konservierte Eidotter (Faßeier). Die bei der Albuminfabrikation abfallenden Eidotter (Hühner- und Enteneigelb) werden mit Kochsalz oder Borax konserviert und für die Zwecke der Glacé- und Kidledergerberei in Fässern in den Handel gebracht. Man hat auch versucht[2]), die Eidotter auszutrocknen, doch scheint dieses Verfahren zu kostspielig gewesen zu sein, denn es hielt sich dieses Präparat nicht lange auf dem Markte. Die Zusammensetzung war auf wasserfreie Substanz bezogen[2])

Eieröl	61·6 Proz.
Phosphorsaures Salz	3·6 -
Chloride	1·5 -
Eiweißkörper . . .	33·3 -

Die im Handel vorkommenden Faßeier schwanken nach Simand im Wassergehalte, der durch Trocknen von 5 g bei 100—105° erhalten wird, zwischen 46 und 53 Proz.; der Kochsalzgehalt, der durch Einäschern der getrockneten 5 g, Auslaugen und Titrieren mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung bestimmt wird, liegt zwischen 10—15 Proz.; sonstige Asche ist 1,5—2,5 Proz. vorhanden. Von ätherlöslichen Stoffen (Eieröl), auf wasser- und aschefreie Substanz bezogen, kommen 58—62 Proz. vor.

Vignon und Meunier[3]) schlagen vor, zur Extraktion der unter Beimischung von reinem, geglühtem Sand getrockneten Eidotter als Fettlösungsmittel Chloroform zu verwenden.

Faßeier mit einem angenommenen Wassergehalte von 50 Proz. und 15 Proz. reinem Chlornatrium, worin 0,7—0,8 Proz. natürlich vorkommende Chloride inbegriffen sind, sollen daher folgende Zusammensetzung haben:

---

[1]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 3. Aufl., S. 222.

[2]) Gerber 1875, Bd. 1, No. 32.

[3]) „Collegium", Wissenschaftl.-techn. Beilage des „Ledermarkt", 1904, S. 325 ff.

Wasser	50 Proz.
Chlornatrium	15 -
Andere Aschenbestandteile	2 -
Eieröl	20 -
Eiweißkörper	13 -
	100 Proz.

Die konservierten Eidotter müssen von schöner, orangegelber Farbe und ganz gleichmäßig, der Geruch muß angenehm sein.

Zum Nachweis der Verfälschung des Eieröls mit anderen Ölen dient nach Vignon und Meunier[1]) die Bestimmung der Jodzahl, des Phosphorsäuregehalts und des Gehalts an Unverseifbarem, bezw. der Art des Unverseifbaren. Die Jodzahl des mit Chloroform ausgezogenen Eieröles wurde bei Hühnereiern zu 52, bei Enteneiern zu 37,4 im Mittel gefunden. Der Gehalt an Phosphorsäure, berechnet als H_3PO_4, beträgt bei Öl aus Hühnereiern 2,3 Proz., aus Enteneiern 1,9 Proz. im Mittel. Das Unverseifbare beträgt im Hühnereieröl 0,2 Proz., im Enteneieröl 2,7 Proz. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wägt man 2 g Öl in einem Platintiegel ab und fügt 6 g eines oxydierenden Schmelzmittels (bestehend aus 2,5 Tl. Natriumkarbonat, 2,5 Tl. trockenem Kaliumkarbonat und 5 Tl. Kaliumnitrat) hinzu; man erhitzt langsam über einem Bunsenbrenner, bis sämtliche Kohle verschwunden ist, und bestimmt in der Asche die Phosphorsäure mit Hilfe von Urannitrat.

III. Kontrolle beim Gerbereibetriebe.

Man bedient sich der Brühenmesser zur vergleichenden Bestimmung der Stärke von Gerbebrühen (außergewöhnliche Brühen, wie z. B. die der Eintreibfarben, läßt man außer Betracht, weil bei diesen wegen der starken Anhäufung der Nichtgerbstoffe es nicht gut möglich ist, aus der Stärke einen Schluß auf den Gerbstoffgehalt ziehen zu können). Man verwendet hierzu die gebräuchlichen Aräometer aus Glas oder Metall, entweder solche mit einer beliebigen Gradeinteilung oder mit der Gradeinteilung nach Baumé oder solche, bei welchen je ein Teilstrich (ein Grad) einem Unterschied von 0,001 im spez. Gewicht entspricht (z. B. 25° am Brühmesser = 1,025 spez. Gewicht). Die letzteren Grade bezeichnet man in England und Amerika als Barkometer-Grade (den Brühmesser selbst als Barkometer); Eitner nennt sie Grade-Eitner. Aus den Ablesungen des Brühmessers einen Schluß auf den Gerbstoffgehalt zu ziehen[2]),

[1]) „Collegium", Wissenschaftl.-techn. Beil. d. „Ledermarkt", 1904, S. 235 ff.

[2]) Paeßler, Die Zusammensetzung der aus verschiedenen Gerbmaterialien und Gerbeextrakten hergestellten Brühen von gleicher Konzentration. „Collegium", Wissenschaftl.-techn. Beilage des „Ledermarkt", 1904, S. 116 ff.

ır bei frischen und bei solchen Brühen möglich, die aus gleichartigen rialien hergestellt sind; bei gebrauchten Brühen ist ein Vergleich zu-ş, wenn sie eine gleiche Behandlung erfahren haben (im allgemeinen man bei Brühen ein und desselben Farbenganges aus den Graden auf elativen Gerbstoffgehalt schließen und diese Brühen miteinander ver-ıen können; bei Brühen aus verschiedenen Gerbereien und aus ver-denen Farbengängen ist dies meist nicht ohne weiteres möglich).

Gerbstoffbestimmung in Brühen.

Die Methode von Meerkatz[1]), bei welcher die in jeder Gerbe-vorhandene Säure mit Baryumkarbonat neutralisiert und der Gerb-wie bei den Gerbmaterialien, in üblicher Weise nach der gewichts-tischen Methode bestimmt wird, ist nach Bartel[1]) nicht anwend-Paeßler[2]) führt an, daß man bei der Bestimmung des Gerbstoffes ıren Brühen den praktischen Bedürfnissen ziemlich entsprechende tate erhält, wenn man die Gerbebrühen, die nach der gewichts-tischen Methode analysiert werden sollen, zur möglichsten Entfer-der Säure zunächst zur Trockne verdampft, nochmals mit Wasser ımt und eindampft und dies noch ein zweites Mal wiederholt, f in heißem Wasser gelöst, nach dem Erkalten auf das ursprüng-Volumen aufgefüllt und in bekannter Weise analysiert wird.
Weiß[3]) schlägt vor, die Brühen nach gewichtsanalytischer Me-zu analysieren, aber bei den Rückständen (Gesamt-Rückstand lichtgerbstoff) die Menge der Säure zu bestimmen (s. unter Säure-ımung) und dieselbe alsdann in Abzug zu bringen; säurefreier tand minus säurefreie Nichtgerbstoffe ergibt die Menge der ıden Substanz. Es wird hierdurch vermieden, daß die von dem ulver absorbierte Säure als Gerbstoff bestimmt wird.

Säurebestimmung in Gerbebrühen.

)ie in den Gerbebrühen durch Gärung[4]) aus den Nichtgerbstoffen gehenden Säuren bestehen, wie Wladika[5]) nachgewiesen hat, sweise aus Essigsäure und Milchsäure, von welchen die mit Wasserdämpfen flüchtig, die letztere hierbei nichtflüchtig ist jedoch daran festzuhalten, daß Milchsäure zum größten Teile

---

Zur Bestimmung des Gerbstoffes in Sauerbrühen. Dingl. polyt. Journ. ßd. 280, H. 10.

Zur Analyse der sauren Gerbebrühen. Dingl. polyt. Journ. 1895, Bd. 295, H. 6. Gerber, 1895, Bd. 21, S. 63 u. 64.

Andreasch, Gärungserscheinungen in Gerbebrühen. Gerber, 1895, 1896

Gerber, 1890, Bd. 16, S. 3, 15, 28 u. 61.

flüchtig ist, wenn man eine milchsäurehaltige Flüssigkeit zur Trockne verdampft, daß sie aber nicht flüchtig ist, wenn man diese Flüssigkeit nur etwas konzentriert oder wenn man längere Zeit während des Kochens Wasserdämpfe durchleitet; in den letzten beiden Fällen ist die Essigsäure dagegen vollständig flüchtig). Zur Säurebestimmung in Gerbebrühen dienen folgende Verfahren:

1. Verfahren von Procter[1]). Diese einfache Methode beruht darauf, daß man aus einer Bürette zu der klar filtrierten Brühe so lange Kalkwasser von bekanntem Gehalte zufließen läßt, bis eine bleibende Trübung von Kalktannat entsteht. Die Brühen dürfen nicht zu dunkel sein; sie müssen in solchen Fällen verdünnt werden. Die Kohlensäure, welche in den meisten, namentlich in nicht zu alten Brühen vorhanden ist, wird, soweit sie nicht beim Schütteln entweicht, hierbei ebenfalls bestimmt. Man kann die Kohlensäure durch Zugabe von Kochsalz und starkes Schütteln vor dem Titrieren entfernen.

2. Verfahren von Kohnstein und Simand[2]). a) Bestimmung der flüchtigen organischen Säure (Essigsäure). 100 ccm Gerbebrühe werden unter öfterem Nachfüllen von destilliertem Wasser auf 300 ccm destilliert und 100 ccm davon mit Natron- oder Barytlösung titriert. Die Stärke der letzteren wählt man so, daß 1 ccm annähernd 0,020 g Essigsäure entspricht. Die gefundene Säuremenge wird auf Essigsäure gerechnet.

b) Bestimmung der Gesamtsäure bezw. der nichtflüchtigen organischen Säure (Milchsäure). 80—100 ccm Brühe werden mit 3—4 g reinem, frisch geglühtem MgO zur vollständigen Entfernung des Gerbstoffes etc. und zur Absättigung der freien Säuren einige Stunden unter häufigem, tüchtigem Schütteln behandelt, oder besser nach Simand[3]) nach dem Zugeben von MgO bis zum beginnenden Kochen erhitzt. In der kalten, filtrierten Lösung, die beinahe farblos ist und gerbstoffrei sein muß, bestimmt man nach Entfernung des Kalkes gewichtsanalytisch die gelöste Magnesia, welche den gesamten in der Brühe enthaltenen freien Säuren entspricht. Die Differenz aus Gesamtsäuren und den flüchtigen Anteilen derselben, die nach a) ermittelt worden sind, rechnet man auf Milchsäure um. Die in den Gerbebrühen enthaltenen Mengen Magnesia können vernachlässigt werden, wenn 100 ccm derselben nur 0,050 g $Mg_2P_2O_7$ oder weniger ergeben.

c) Bestimmung der Schwefelsäure. Hat man auf diese Rücksicht zu nehmen (Schwefelsäure wird den Brühen in manchen Gerbe-

[1]) Sitzungsbericht der chemischen Gesellschaft in Newcastle on Tyne, 27. März 1879.

[2]) Dingl. polyt. Journ. 1885, Bd. 256.

[3]) Gerber 1888, Bd. 14, S. 39 u. 53.

zugesetzt, wenn die zur Verwendung gelangenden Gerbmaterialien die zum genügenden Schwellen bezw. Aufgehen der Häute erliche Säure erzeugen), so dampft man 10—50 ccm des Magnesia-es (vergl. b), je nach dem Gehalte an Schwefelsäure ein, glüht zur rung von organischen Substanzen, durchfeuchtet mit kohlensäure-em Wasser und bringt zur Trockne. Man trennt das aus den Salzen ganischen Säuren gebildete Magnesiumkarbonat vom Magnesium- durch Filtration und bestimmt im Filtrate nach Entfernung des s die der Schwefelsäure entsprechende Magnesiamenge. Das auf ilter bleibende Magnesiumkarbonat (welchem Calciumkarbonat beigt sein kann) löst man in Salzsäure und ermittelt die den organi- Gesamtsäuren entsprechende Magnesia. Hat man eine Korrektur der in den Gerbebrühen gelöst befindlichen Magnesia anzubringen, l sie bei Gegenwart von Schwefelsäure zu gleichen Teilen auf diese e Milchsäure verteilt. Ein Inlösungbleiben von Magnesiumkarbonat kohlensäurehaltigen Brühen ist nicht zu befürchten, wenn einer-wie angegeben, tüchtig geschüttelt, oder aber bis zum beginnenden erhitzt wird. Das verwendete Magnesiumoxyd soll kein Calcium-enthalten, weil man sonst die Säuremengen zu gering findet; hat ein anderes Magnesiumoxyd zur Verfügung, so bestimmt man durch Versuche mit gewogenen Mengen den Fehler.

Diese Kohnstein-Simandsche Methode der Säurebestimmung bei genauer Einhaltung der Vorschriften wohl zuverlässige Re- ist aber für die Betriebskontrolle viel zu umständlich und zeit-l, weswegen für diesen Zweck der folgenden Methode entschieden rzug zu geben ist.

. ***Verfahren nach Koch***[1]). Man mißt 25 ccm der klar filtrierten in ein Erlenmeyer-Kölbchen und versetzt mit 25 ccm Gelatine- (zur Herstellung derselben löst man 5—6 g reinste Gelatine in heißem Wasser auf und filtriert die Lösung nach dem Erkalten). ß sich hierbei der Niederschlag gut und rasch in Form von absetzen; ist dies nicht der Fall, so muß man die Ausfällung rbstoffes mit einer verdünnteren Gelatinelösung ausführen (bei ien Gerbebrühen genügt meist eine Gelatinelösung von 2 g pro Der Niederschlag wird alsdann abfiltriert und von dem Filtrate 25 ccm mit Barytlösung von bekanntem Gehalte bis zu einem titriert, wo ein intensives Dunkelwerden eintritt, beziehungsweise htenbrühe eine grüne Farbe auftritt. Durch einen blinden Ver- zu bestimmen, wieviel Barytlösung die meist sauer reagierende elösung zur Neutralisation bedarf; bei dem eigentlichen Versuche

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. 1887, Bd. 264, 265, 267; 1888, Bd. 269.

ist dann eine entsprechende Korrektur anzubringen. Die Gesamtsäure wird als Essigsäure angegeben.

Will man die Gesamtsäure trennen in flüchtige und nichtflüchtige, so bringt man 100 ccm der Brühe in ein mit einem Liebigschen Abflußkühler verbundenes Kölbchen; die Brühe wird zum Sieden erhitzt und das Destillat in einem 300 ccm fassenden Meßkolben aufgefangen. Nach der Konzentration auf ca. $^1/_3$ des Volumens wird auf das ursprüngliche Volumen von 100 ccm aufgefüllt und von Neuem destilliert. Man fährt so fort, bis man 300 ccm Destillat hat. 100 ccm desselben (entsprechend 33,3 ccm Brühe) werden mit Phenolphtalein als Indikator mit Barytlösung titriert. Die flüchtige Säure wird als Essigsäure angegeben. Die nichtflüchtige Säure ergibt sich aus der Differenz von Gesamtsäure und flüchtiger Säure; man rechnet dieselbe auf Milchsäure um.

In der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg[1]) wird die Bestimmung der Gesamtsäure, bezw. die Erkennung des Neutralisationspunktes beim Titrieren in der Weise ausgeführt, daß der Niederschlag überhaupt nicht abfiltriert wird und daß unter Benutzung eines sehr empfindlichen Lackmus- oder Arolitminpapiers getüpfelt wird. Zur Trennung von Essigsäure und Milchsäure werden 100 ccm der Brühe im Wasserdampfstrom am Abflußkühler destilliert, und zwar so, daß unter Einengung der Brühe bis auf ca. 20 ccm im Zeitraume von einer Stunde 300 ccm Destillat erhalten werden; das letztere, bezw. ein aliquoter Teil, wird unter Zusatz von Phenolphtalein titriert.

4. Verfahren nach Simand. Hierbei wird der Gerbstoff mit Spodium entfernt und die Lösung alsdann titriert. 50 ccm Brühe von dem spez. Gew. 1,004—1,005 (stärkere Brühen werden verdünnt) werden mit 5 g frischgeglühtem, reinem, von Aschenbestandteilen etc. befreitem Spodium am Rückflußkühler 5 Minuten zum Kochen erhitzt. Nach dem Abkühlen und Ausspülen des Kühlers wird filtriert und mit kochendem Wasser auf 500 ccm nachgewaschen. Sollte etwas feines Spodium durchgehen, so filtriert man, nachdem man vorher zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure am Wasserbade auf nahe 100° erwärmt, abgekühlt und zur Marke aufgefüllt hat, und titriert 200 ccm = 20 ccm Brühe mit Phenolphtalein als Indikator mit einer Natron- oder Barytlösung, von welcher 1 ccm annähernd 0,01 g Essigsäure entspricht; die Endreaktion ist in der nahezu farblosen Lösung sehr deutlich. Jedes Spodium nimmt jedoch etwas Säure auf und hält es trotz guten Auswaschens zurück; man bestimmt für jede frische Partie Spodium diesen

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, H. 27. — Deutsche Gerberzeitung 1900, No. 50 ff. — „Collegium“ 1903, S. 10 ff.

eine Konstante auszugleichenden Fehler, welcher nach Simand ganz vernachlässigt werden kann.

Von allen den vier Verfahren verbindet die Kochsche Methode große Einfachheit mit einer großen Genauigkeit, welche beide Vorzugleich die anderen Verfahren nicht besitzen.

Die Trennung der Gesamtsäure in flüchtige (Essigsäure) und nichtge (Milchsäure) ist insofern von praktischer Bedeutung, als Milchein beträchtlich größeres Schwellungsvermögen als Essigsäure beSchwefelsäure schwellt noch stärker, beeinträchtigt aber die Haltt des damit geschwellten Leders, wenn nicht mit großer Vorsicht itet wird).

Kohlensäure schwellt auch, wenn auch nur sehr wenig; da ferner nicht zu alten Gerbebrühen Kohlendioxyd (infolge Spaltung von durch Hefen) in beträchtlichen Mengen sich vorfindet, so ist nge derselben zur Erkennung von guten, gärenden zum Unter- von abgestandenen Brühen zu benutzen. Zur Bestimmung derwird nach Simand aus 100 ccm frisch geschöpfter Brühe (selbstdlich nicht filtriert) durch Kochen die Kohlensäure ausgetrieben einem vorgelegten Peligot-Apparat, der mit ammonikalischer aryumlösung beschickt ist, aufgefangen. Das ausgeschiedene karbonat wird unter möglichstem Luftabschluß auf ein gewogenes gebracht, gewaschen und bei 105° C. getrocknet. Simand teilt ß neun aufeinander folgende gesunde Sohllederfarben bei einer en Untersuchung enthielten:

Nr. 1.	CO_2	= 0,183	g	pro	100	ccm	Brühe.
- 2.	-	= 0,163	-	-	-	-	-
- 3.	-	= 0,143	-	-	-	-	-
- 4.	-	= 0,144	-	-	-	-	-
- 5.	-	= 0,108	-	-	-	-	-
- 6.	-	= 0,164	-	-	-	-	-
- 7.	-	= 0,138	-	-	-	-	-
- 8.	-	= 0,150	-	-	-	-	-
- 9.	-	= 0,150	-	-	-	-	-

IV. Untersuchung von Leder[1]).

obeentnahme. Zur Erzielung eines richtigen Durchschnittssoll man nicht nur ein einziges beliebiges Stück aus einer ndern mehrere Stücke, die von verschiedenen Stellen, wie vom

---

[1]) Paeßler, Die Untersuchungsmethoden des lohgaren und des chromlers. Selbstverlag des Verfassers. 1904.

Kern, Hals und vom Bauch, und aus mehreren Häuten herrühren, verwenden. Die einzelnen Teile einer Haut unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung (namentlich infolge der ungleichen Stärke) nicht unwesentlich. Für die Analyse muß das Leder zunächst in kleine Stücke geschnitten und alsdann auf einer geeigneten Mühle zu einem wolligen Pulver vermahlen werden. Ist das Vermahlen bei sehr stark gefetteten Ledern oder in anderen Ausnahmefällen nicht möglich, so muß das Leder auf jeden Fall in möglichst kleine Stücke geschnitten werden.

Untersuchung des lohgaren Leders[1]).

Wasserbestimmung. 10 g des gemahlenen Leders werden im Trockenschrank bei 100—105° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Zusammensetzung des Leders wird, wenn es nicht ausdrücklich anders verlangt wird, nach dem Vorschlage von Schroeders[2]) auf den durchschnittlichen Wassergehalt, welcher der betreffenden Lederart als Jahresmittel zukommt, umgerechnet. Diese Jahresmittel sind von von Schroeder festgestellt worden; der durchschnittliche Wassergehalt der ungefetteten Leder (Sohlleder, Vacheleder, Brandsohlleder) beträgt 18,0 Proz. und derjenige der gefetteten Leder (Riemenleder, Zeugleder, Blankleder, Geschirrleder, Oberleder) ist abhängig von dem Fettgehalte des Leders und kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$W = \frac{1800\,(100 - F)}{8200 + 18\,(100 - F)},$$

wobei W den durchschnittlichen Wassergehalt und F den Fettgehalt in der Ledertrockensubstanz bedeutet.

Zur Beurteilung des Wassergehaltes von lufttrocknem Leder, welches eine normale Lagerung gehabt hat, gilt folgendes:

Wenn der durchschnittliche Wassergehalt des ungefetteten lohgaren Leders mit 18 Proz. angenommen werden muß, so wird er in der trocknen und warmen Jahreszeit bis auf etwa 15,5 Proz. heruntergehen, in der feuchten kalten Jahreszeit dagegen etwa bis auf 20,5 Proz. steigen, so daß die Schwankung im Laufe des Jahres rund $\pm 2{,}50$ Proz. beträgt. Für das gefettete Leder ergeben sich die durchschnittlichen Wassergehalte aus dem Fettgehalte der Ledertrockensubstanz; die Schwankungen sind im allgemeinen im Laufe des Jahres etwas geringer und betragen etwa ± 2 Proz.

---

[1]) Der Gang der Untersuchung wurde zuerst veröffentlicht in der Arbeit: von Schroeder und Paeßler, Finden während des Gerbprozesses Hautzersetzungen statt? Dinglers polyt. Journal 1893, Bd. 289.

[2]) von Schroeder, Untersuchungen über den Wassergehalt des lufttrocknen lohgaren Leders. Dinglers polyt. Journal 1894, Bd. 293.

Bei Ledern, die bei hoher Temperatur getrocknet werden, wie bei den österreichischen Terzen, liegt der Wassergehalt gewöhnlich niedriger, da diese Leder auch bei längerem Lagern nicht wieder den Wassergehalt anderer Leder erreichen.

Bestimmung der Mineralstoffe (Asche). 10 g Leder werden in der Platinschale vorsichtig und vollständig verascht, event. unter Zuhilfenahme von Ammonnitrat. Der Mineralstoffgehalt normaler Leder (bezogen auf lufttrockne Substanz) schwankt etwa zwischen 0,25 und 1,6 Proz. und liegt bei geschwitzten Ledern naturgemäß niedriger als bei gekälkten. Ein Gehalt von 1,2 Proz. deutet meist auf schlechte Durchführung der Reinmachearbeiten (ungenügende Entfernung des aus dem Äscher herrührenden Kalkes) oder auf eine Appretur des Leders mit Mineralstoffen (Ton oder dergl.) und eine solche von über 1,6 Proz. bereits auf eine Beschwerung mit Mineralstoffen hin. Im Falle von Beschwerungen wird diese Grenze meist wesentlich überschritten, so daß zuweilen ein Mineralstoffgehalt von 20 Proz. gefunden wird. In solchen Fällen gibt eine qualitative Untersuchung der Asche Aufschluß über die Art der Beschwerung, woran sich dann die quantitative Bestimmung anzuschließen hat. Von mineralischen Beschwerungsmitteln kommen namentlich in Betracht: Chlorbaryum, Baryumsulfat (erst im Leder durch Umsetzung gebildet), seltener Kochsalz, schwefelsaure Magnesia, Bleisalze (salpetersaures oder essigsaures Blei).

Bestimmung des Fettgehaltes. 20 g Leder werden im Soxhletschen Extraktionsapparat 3—4 Stunden mit Schwefelkohlenstoff extrahiert; die Menge des Fettes wird dann in bekannter Weise ermittelt. Die Bestimmung des Fettgehaltes hat auch bei nicht gefettetem Leder zu erfolgen, weil dieses von Natur aus Fett, sogen. Blößenfett, enthält.

Der Fettgehalt der ungefetteten Leder schwankt etwa innerhalb der Grenzen 0,2—1,2 Proz.; bei Vacheleder, welches meist schwach abgeölt (mit Leinöl oder Tran) wird, geht er zuweilen bis zu 3 Proz. hinauf.

Bestimmung des Auswaschverlustes bezw. des Gehaltes an auswaschbarem Gerbstoff und an Nichtgerbstoff. Jedes Leder enthält eine gewisse Menge an Stoffen (Gerbstoff und Nichtgerbstoff), die durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgelaugt werden können und die wir unter der Bezeichnung „Auswaschverlust" zusammenfassen. Zur Bestimmung derselben wird das extrahierte und von Schwefelkohlenstoff befreite Lederpulver in den Kochschen Extraktionsapparat (siehe unter „Gerbmaterialien" S. 703 f.) unter Weglassung von Sand eingefüllt; nachdem dasselbe ca. 12 Stunden mit Wasser eingeweicht gestanden hat, erfolgt die Extraktion bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb $1^1/_2$—2 Stunden auf genau 1000 ccm. 200 ccm dieses Extraktes (entsprechend 4 g Leder)

werden in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und verascht; man erhält so die Menge des organischen Auswaschverlustes. Beschwerungen mit löslichen Mineralstoffen, wie Chlorbaryum, Kochsalz u. s. w., werden auch auf diesem Wege nachgewiesen. 500 ccm des Extraktes (entsprechend 10 g Leder) werden zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe auf 125 ccm konzentriert und diese zur Entfernung des Gerbstoffes durch Hautpulver filtriert (siehe S. 704). 50 ccm des Hautfiltrates werden eingedampft und in üblicher Weise behandelt; der Rückstand wird schließlich verascht und man findet so die Menge der organischen Nichtgerbstoffe. Der Gerbstoff ergibt sich aus der Differenz: Auswaschverlust (aschefrei) minus Nichtgerbstoffe (aschefrei).

Der Auswaschverlust ist bei den verschiedenen Lederarten sehr ungleich und beträgt bei normalen unbeschwerten Ledern (lufttrocken):

bei	Sohlleder und Vacheleder etwa	3—20	Proz.
-	Riemenleder	3—10,5	-
-	Oberleder	3—9	-

Leder, die mit sehr starken Brühen ausgegerbt sind, zeigen sehr große Auswaschverluste; man kann deswegen aus der Größe des Auswaschverlustes einigermaßen einen Schluß auf die zur Herstellung des Leders benutzte Gerbemethode ziehen. Die größten Auswaschverluste sind bei den norddeutschen Sohlledern, bei den englischen Vacheledern und bei den österreichischen Knoppern- und Valoneenterzen zu finden.

Die Trennung des Auswaschverlustes in auswaschbaren Gerbstoff und Nichtgerbstoff führt auch zur Erkennung und zum Nachweise von Beschwerungen mit organischen Stoffen, wie Zucker, Glyzerin und dergl. (die am häufigsten vorkommende Beschwerung ist die mit Traubenbezw. Kartoffelzucker). Ergibt sich nämlich ein Vorherrschen des Nichtgerbstoffes gegenüber dem Gerbstoff (in unbeschwerten Ledern ist die Menge des auswaschbaren Gerbstoffes mindestens ebenso hoch als die Menge des Nichtgerbstoffes), so ist Beschwerung anzunehmen; man muß dann eine quantitative Zuckerbestimmung ausführen (Näheres hierüber unten bei der Zuckerbestimmung).

Bestimmung der Hautsubstanz und des gebundenen Gerbstoffes. Man macht hierbei von der Tatsache Anwendung, daß die Hautsubstanz einen bestimmten Stickstoffgehalt besitzt und daß die übrigen Bestandteile stickstofffrei sind. Man berechnet also aus dem Stickstoffgehalte des Leders den Gehalt desselben an Hautsubstanz; die Menge des gebundenen Gerbstoffes ist alsdann 100 Proz. minus der Summe der übrigen Bestandteile (Wasser + Mineralstoffe + Fett + Auswaschverlust + Hautsubstanz).

Nach von Schroeder und Paeßler[1]) beträgt der Stickstoffgehalt der wasser-, asche- und fettfreien Hautsubstanz:

17,8 Proz. bei den Blößen von Rind (Kalb, Kips), Roß und Schwein (1 Proz. Stickstoff entspricht mithin 5,62 Proz. Hautsubstanz);

17,4 Proz. bei den Blößen von Ziege, Hirsch und Reh (1 Proz. Stickstoff entspricht mithin 5,75 Proz. Hautsubstanz);

17,1 Proz. bei den Blößen von Schaf (1 Proz. Stickstoff entspricht mithin 5,85 Proz. Hautsubstanz).

Die Stickstoffbestimmung erfolgt nach der Kjeldahlschen Methode mit 0,6 g Lederpulver.

Bei der Zusammenstellung der Analysenergebnisse empfiehlt sich die Anwendung des folgenden Schemas:

		Proz.
	Wasser	
	Mineralstoffe	-
	Fett	-
Auswaschverlust	Gerbstoff	-
	Nichtgerbstoff	-
Ledersubstanz	Gerbstoff	-
	Hautsubstanz	-
		100,0 Proz.

von Schroeder hat noch die Begriffe Rendementszahl (R) und Durchgerbungszahl (D) eingeführt, welche ein besseres Urteil über das im Betriebe erzielte Lederrendement und über die Durchgerbung (namentlich beim Vergleiche mehrerer und verschiedener Leder) gestatten, als dies sonst bei der prozentischen Zusammensetzung der Fall ist.

Die Rendementszahl (R) eines Leders gibt an, wieviel Teile **lufttrocknes** lohgares Leder aus 100 Teilen Hautsubstanz hervorgegangen sind.

Beispiel: Ein Leder enthält im lufttrocknen Zustande 45,0 Proz. Hautsubstanz:

$$R : 100 = 100 : 45{,}0$$

$$R = \frac{100 \cdot 100}{45} = 222{,}2$$

Die Durchgerbungszahl (D) eines Leders gibt an, wieviel Teile Gerbstoff 100 Teile Hautsubstanz gebunden haben.

Beispiel: Ein Leder enthält im lufttrocknen Zustande 45 Proz. Hautsubstanz und 30 Proz. Gerbstoff (nicht auswaschbar):

---

[1]) Untersuchungen verschiedener Blößen. Dinglers polyt. Journ. 1893, Bd. 287, Heft 11, 12 u. 13.

$$D : 100 = 30 : 45$$

$$D = \frac{100 \cdot 30}{45} = 66{,}7$$

Nach von Schroeder und Paeßler liegt D nie höher als 100, da Hautsubstanz unter den bis jetzt beobachteten Verhältnissen nicht mehr Gerbstoff als ihr eignes Gewicht aufnimmt. Bei den meisten Ledern liegt D wesentlich niedriger.

Bestimmung des Zuckergehaltes[1]). Der Zuckergehalt wird meist nur dann bestimmt, wenn der Auswaschverlust sehr beträchtlich ist und wenn bei demselben die Nichtgerbstoffe gegenüber dem Gerbstoff vorwiegen, so daß eine Beschwerung mit Zucker vorzuliegen scheint. Geringe, aus den Gerbebrühen herrührende Zuckermengen finden sich in den meisten normalen Ledern; nach von Schroeder kann man für die unbeschwerten Leder als Durchschnitt einen Zuckergehalt von 0,25 Proz. annehmen, wobei Schwankungen von Spuren an Zucker bis zu etwa 1,4 Proz. vorkommen können. Bei nachweislich beschwerten Ledern betragen die Zuckergehalte 1,5 bis 16 und noch mehr Prozent.

Zur Zuckerbestimmung sind folgende Lösungen erforderlich:

1. Kupferlösung, enthaltend 69,2 g reinsten Kupfervitriol im Liter.

2. Alkalische Seignettesalzlösung, enthaltend 346 g Seignettesalz und 250 g KOH im Liter.

3. Bleiessig. 300 g essigsaures Blei werden mit 100 g reiner Bleiglätte und etwa 50 ccm H_2O gut verrieben und auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers digeriert, bis der Brei weiß geworden ist. Die Masse wird in einen Literkolben gespült, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und nach gutem Absitzen filtriert.

4. Lösung von Natriumsulfat. Es ist zweckmäßig, dieselbe äquivalent dem Bleigehalte der Bleiessiglösung zu machen.

Zur Ausführung der Zuckerbestimmung werden 400 ccm des Auszuges (von der Bestimmung des Auswaschverlustes herrührend) auf genau 100 ccm (entsprechend 8,000 g Leder) konzentriert. Diese 100 ccm werden in einem trockenen Gefäße zur Ausfällung des Gerbstoffes mit 10 ccm Bleiessig versetzt, unter öfterem Umschütteln 15 Minuten stehen gelassen und durch ein trocknes Filter in ein trocknes Kölbchen filtriert (das Filtrat muß gerbstofffrei sein). Zu 50 ccm des Filtrates (entsprechend $\frac{8 \times 50}{110} = 3{,}637$ g Leder) setzt man 5 ccm Natriumsulfat-

[1]) v. Schroeder, Bartel u. Schmitz-Dumont, Über Zuckerbestimmung und über die Zuckergehalte der Gerbmaterialien, Gerbextrakte, Gerbebrühen sowie des unbeschwerten lohgaren Leders. Dinglers polyt. Journ. 1894, Bd. 293, Heft 10 ff. Vergl. ferner Paeßler, Die Untersuchungsmethoden des lohgaren und des chromgaren Leders. Selbstverlag des Verfassers. 1904.

lösung und filtriert, nachdem der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, durch ein trocknes Filter. Von diesem Filter werden 40 ccm (entsprechend $\frac{3{,}637 \cdot 40}{55} = 2{,}645$ g Leder) zur Zuckerbestimmung verwendet. Man bringt hierzu in ein etwa 200 ccm fassendes Becherglas 30 ccm Kupferlösung, 30 ccm alkalische Seignettesalzlösung und 45 ccm Wasser und erhitzt den Inhalt über direkter Flamme bis zum Sieden; man setzt alsdann das Becherglas in ein bereitstehendes, siedendes Wasserbad und gibt die obigen 40 ccm unter Umrühren hinzu; man läßt das Becherglas, von dem Zusatze der zu untersuchenden Flüssigkeit ab gerechnet, genau 30 Minuten im kochenden Wasserbade stehen. Das abgeschiedene Kupferoxydul wird durch ein gewogenes Asbestfilterröhrchen mit Hilfe der Saugpumpe abfiltriert, zuerst mit heißem Wasser und dann zur schnelleren Trocknung mit Alkohol und endlich mit Äther ausgewaschen. Zur Verbrennung event. im Kupferniederschlag enthaltener kleiner Mengen organischer Substanz wird das Röhrchen kurz erhitzt, dann reduziert man im H-Strom, läßt in demselben erkalten und bringt schnell zur Wägung. Die dem gefundenen Kupfer entsprechende Traubenzuckermenge findet man durch Multiplikation des ausgeschiedenen Kupfergewichts mit 0,469[1]).

Das Gesamtvolumen der alkalischen Kupferlösung und der zugesetzten Flüssigkeit soll immer 145 ccm betragen.

Zur Beurteilung von manchen Ledersorten, namentlich von gekalkten (ob dieselben genügend kalkrein gemacht worden sind) und von solchen, die vermutlich mit Schwefelsäure geschwellt worden sind, kann es in manchen Fällen von Interesse sein, den Gehalt an Schwefelsäure (SO_3) und an Kalk (Ca O) zu bestimmen.

Bestimmung von Schwefelsäure und Kalk. 20,000 g des pulverförmigen Leders werden in einen Literkolben gebracht, mit 750 ccm ca. 1 proz. Salzsäure (30 ccm Salzsäure von 1,125 spez. Gew. und 720 ccm Wasser) übergossen und 24 Stunden lang bei 30—40° C. stehen gelassen. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit genau auf 1000 ccm aufgefüllt und filtriert. Zur SO_3-Bestimmung werden 250 ccm des Filtrates zur Trockne verdampft, der Rückstand wird mit 25 ccm 10-proz. Sodalösung (SO_3-frei) durchfeuchtet, zur Trockne verdampft, vorsichtig verascht und in soviel Salzsäure gelöst, daß die Flüssigkeit nur schwach sauer ist. Die SO_3-Bestimmung erfolgt alsdann in bekannter Weise. Zur Ca O-Bestimmung werden 500 ccm des Filtrates zur Trockne verdampft. Der

[1]) Bei genauen Analysen empfiehlt es sich jedoch, nicht diesen Durchschnittsfaktor zu benutzen, sondern die dem Kupfer entsprechende Zuckermenge aus der in der Originalpublikation ausgeführten Tabelle abzulesen.

Rückstand wird verascht und die Asche in verdünnter Salzsäure gelöst. Nach Ausfällung des Eisens etc. wird der Kalk nach bekannten Methoden ermittelt.

Der auf obige Weise ermittelte SO_3-Gehalt entspricht weder dem Gesamtinhalte des Leders an SO_3, noch dem Gehalte an freier Schwefelsäure; trotzdem bietet der so gefundene Wert einen Anhaltspunkt zur Beurteilung von lohgarem Leder hinsichtlich der bei der Herstellung stattgefundenen Verwendung von Schwefelsäure. Wünscht man den wirklichen Gehalt an freier Schwefelsäure zu wissen, so bestimmt man denselben am besten nach der Methode von Balland und Maljean in folgender von Paeßler und Sluyter[1]) vorgeschlagener Ausführung:

Man ermittelt in dem zu untersuchenden Leder den Gehalt an Gesamtschwefelsäure und an gebundener Schwefelsäure; die Differenz ist gleich dem Gehalte an freier Schwefelsäure. 10 g des Leders werden mit 10 ccm einer 10-proz. Sodalösung (schwefelsäurefrei!) und etwas Salpeter durchfeuchtet und nach dem Trocknen bei mäßiger Hitze über einer Spiritusflamme möglichst vollständig verascht. Die Asche wird unter Zusatz von etwas Bromwasser gelöst und die Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert. In der filtrierten Lösung wird die Schwefelsäure auf bekannte Weise gewichtsanalytisch bestimmt (Gesamtschwefelsäure). Ferner werden 10 g Leder ohne Sodazusatz, im übrigen wie oben beschrieben, verascht und in dem in gleicher Weise behandelten Rückstand wird die Schwefelsäure (gebundene Schwefelsäure) ermittelt. Die Differenz der beiden Gehalte ergibt noch nicht ohne weiteres den Gehalt an freier Schwefelsäure; es ist zu berücksichtigen, daß man bei der Bestimmung der Gesamtschwefelsäure den in der Hautsubstanz enthaltenen Schwefel ebenfalls als Schwefelsäure bestimmt. Nach Paeßler und Sluyter beträgt bei einem fettfreien Leder mit 18 Proz. Wasser der hierdurch bedingte Fehler im Mittel 0,14 Proz. (auf SO_3 berechnet), bezw. 0,17 Proz. in der Ledertrockensubstanz. Man würde also von der erwähnten Differenz (Gesamtschwefelsäure minus gebundene Schwefelsäure) noch 0,14 Proz. in Abzug zu bringen haben, um den Gehalt an freier Schwefelsäure zu erhalten.

Bei der obigen Methode ist noch darauf Rücksicht zu nehmen, ob das betreffende Leder Tonerde-, Eisen- oder Chromsulfat enthält. Ist dies der Fall, so muß bei der Ermittlung der gebundenen Schwefelsäure so lange geglüht werden, bis die in diesen Salzen enthaltene Schwefelsäure vollständig entfernt ist; ferner muß eine Ermittlung des Gehalts an Al_2O_3, Fe_2O_3 und Cr_2O_3 stattfinden. Von der auf obige Weise ermittelten freien Schwefelsäure ist alsdann noch soviel in Abzug zu

[1]) Wissenschaftl. techn. Beilage des „Ledermarkt“ 1901, S. 132 ff.

bringen, als zur Bindung der ermittelten Mengen dieser Basen erforderlich ist.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Ein gewogener Streifen von ca. 25—30 cm Länge und 1—1,5 cm Breite wird in einem mit $^1/_2$ ccm-Teilung versehenen und zum Teil mit Quecksilber gefüllten Glasrohre mit Hilfe einer Nadel vollständig unter das Quecksilber getaucht, so daß man das Volumen der vom Leder verdrängten Quecksilbermenge bis auf $^1/_4$ ccm ablesen kann. Das spezifische Gewicht wird in bekannter Weise berechnet.

Eine andere Methode, welche bei allen weichen Ledern angewendet werden muß, ist die, daß man ein genau quadratisch geschnittenes und gewogenes Stück Leder mit Hilfe einer mit Nonius versehenen Schublehre nach allen Dimensionen bis auf 0,01 mm mißt. Es wird alsdann das Volumen und aus diesem und dem Gewichte das spezifische Gewicht des Leders berechnet. Dasselbe wird auf den mittleren Wassergehalt des Leders angegeben; es muß demnach gleichzeitig auch eine Bestimmung des Wassergehaltes ausgeführt werden.

Art der Gerbung. Es ist mit Hilfe chemischer Reaktionen nicht möglich, mit Sicherheit zu unterscheiden, mit welchen Gerbmaterialien ein Leder gegerbt ist. Dem Fachmann sind zur Entscheidung in derartigen Fragen äußere Merkmale, wie Farbe, Schnitt etc., maßgebend. Simand führt an, daß die Gegenwart von Fichtenrindengerbstoff in einem Leder sich mit Sicherheit nachweisen läßt; um diesen Nachweis zu führen, behandelt man nach seinen Angaben das zu untersuchende zerkleinerte Leder mit Wasser von 60° C., bis sich keine nennenswerten Mengen auslaugbarer Stoffe mehr lösen. Wird diese Lösung von Gerbstoff mit Hilfe von Magnesiumoxyd befreit (in gleicher Weise wie dies (S. 734) bei der Kohnstein-Simandschen Methode zur Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren in Gerbebrühen beschrieben wurde), so erscheint die Flüssigkeit an der Oberfläche intensiv grün und die Farbe verschwindet, wenn aller Gerbstoff ausgefällt ist. Ist das Leder nur mit Fichtenrinde gegerbt, so zeigt sich die Flüssigkeit kurze Zeit nach dem Zugeben von Magnesiumoxyd und Umschütteln hellgrau, silbergrau gefärbt, welche Färbung bald in ein Gelbbraun übergeht; ist Fichtenrinde nur zur Angerbung benutzt worden, so tritt die grüne Färbung erst nach einiger Zeit auf, nachdem schon ein mehr oder weniger gefärbter Niederschlag sich ausgeschieden hat.

Prüfung auf Durchgerbung (Essigsäureprobe). Jedes Leder soll bis ins Innere und möglichst gleichmäßig durchgegerbt sein. Man überzeugt sich davon, indem man das betreffende Leder an der stärksten Stelle (an der Rückenlinie in der Schwanzgegend) anschneidet und den Schnitt mit dem Auge prüft. Eine empfindlichere Methode ist die

Essigsäureprobe, für welche ebenfalls aus dem stärksten Teile ein Stück herausgeschnitten wird; man schneidet sich alsdann mehrere möglichst genau 1,5 mm starke und etwa 4 cm lange Lederschnitte, was am zweckmäßigsten mit einem für diesen Zweck konstruierten, mikrotomähnlichen Lederschneideapparat[1]) ausgeführt wird. Diese Schnitte legt man genau zwei Stunden in 30-proz. Essigsäure (1,0412 spez. Gew., bezw. 5,85° Bé.). Satt durchgegerbtes Leder verändert sich hierbei nicht, schwillt nur wenig auf und färbt die Essigsäure bräunlich. Leder, welches nicht genügend durchgegerbt ist, quillt stark auf und zeigt, wenn man dasselbe gegen das Licht betrachtet, in der Mitte einen transparenten wachsgelben Streifen.

Prüfung auf Haltbarkeit. Man hat mehrere Apparate vorgeschlagen, um damit die verschiedenen Ledersorten auf Reißfestigkeit (namentlich wichtig bei Riemen- und Blankleder[2])), auf Widerstand gegenüber Reibung (Sohlleder) und gegenüber Knickung (Oberleder) untersuchen zu können. Zur Anwendung kommen jedoch nur die Apparate zur Bestimmung der Reißfestigkeit, bei welchen gleichzeitig die Dehnbarkeit des Leders ermittelt wird. Es können für diesen Zweck dieselben Apparate verwendet werden, wie zur Prüfung von Tuchen, Seilen, Metallen und dergl. Fecken-Kirfel in Aachen hat einen derartigen Apparat speziell zur Prüfung von Leder konstruiert. Von zwei Riemenledern mit gleicher Reißfestigkeit ist dasjenige das bessere, welches die geringere Dehnbarkeit besitzt. Die Reißfestigkeit eines guten Riemenleders soll mindestens 3 kg pro qmm Querschnitt betragen. Eine Erhöhung des Wassergehaltes, sowie des Fettgehaltes erhöht im allgemeinen die Reißfestigkeit.

Es ist sehr wichtig, daß die zur Prüfung dienenden Stücke immer von der gleichen Stelle der Häute genommen werden.

Prüfung auf Wasseraufnahme. Diese Prüfung ist von Wert bei der Untersuchung von Sohl- und Vacheleder; ein derartiges Leder wird im allgemeinen um so besser sein, je weniger Wasser dasselbe beim Einlegen in Wasser aufnimmt. Man legt ein Stück Leder von etwa 20 g Gewicht (in einem anderen Stücke ist eine Wasserbestimmung auszuführen) in eine flache Schale und begießt es mit Wasser, bis es davon bedeckt ist; man wiegt nunmehr das Leder allstündlich und legt es wieder ins Wasser; man setzt dies fort, bis das Maximum der Wasseraufnahme erreicht ist. Bei Beobachtung der angeführten Vorsichtsmaßregeln sind beträchtliche Auslaugungen, die das Endergebnis nachteilig

---

[1]) Zu beziehen durch Mechanikus Meißner, Freiberg i. S.

[2]) C. Bach, Festigkeit und Dehnung von Treibriemenleder. Zsch. d. V. D. Ing. 1884, S. 740.

beeinflussen könnten, nicht zu befürchten. Es ist unbedingt notwendig, daß bei der Angabe der Wasseraufnahme in Prozenten der Ledermenge stets ein gleicher Wassergehalt (am besten nach dem Vorschlage von von Schroeder ein solcher von 18,0 Proz.) zugrunde gelegt wird; nur dann sind Vergleiche zulässig.

Sämischleder.

Sämischleder[1]) soll sich weich und tuchartig angreifen, dabei bei einem gewissen Zuge große Zähigkeit aufweisen.

Untersuchung des chromgaren Leders.

Seit ca. 10 Jahren spielen die unter Zuhilfenahme von Chromverbindungen gegerbten Chromleder, welche besonders für technische Zwecke und als Feinleder bereits eine umfangreiche Verwendung finden, eine bedeutende Rolle, so daß es angezeigt ist, auch die Untersuchungsmethoden dieser Lederart hier anzuführen.

Wasserbestimmung. Dieselbe wird in 5 g des Leders genau in derselben Weise wie beim lohgaren Leder ausgeführt.

Bestimmung des Mineral- (Asche-) Gehaltes. 2 g Leder werden im Platintiegel bis zur vollständigen Verbrennung der organischen Substanz verascht (wie bei der Aschebestimmung im lohgaren Leder). Hierbei werden die an Chromoxyd sowie an Tonerde und Eisenoxyd gebundenen Mineralsäuren nicht bestimmt, da diese beim Veraschen ausgetrieben werden.

Bestimmung des Chromoxydgehaltes (Cr_2O_3). Der von der Aschebestimmung herrührende Rückstand wird im Platintiegel mit $2^1/_2$ bis 3 g eines Gemisches von 60 Teilen Soda, 20 Teilen Pottasche und 4 Teilen Kaliumchlorat gut gemengt und bei bedecktem Tiegel zunächst schwach, alsdann 15—20 Minuten vor dem Gebläse erhitzt. Es ist zweckmäßig, während des Erhitzens vor dem Gebläse noch ein bis zweimal eine Messerspitze des obigen Gemisches zu dem Tiegelinhalte hinzuzugeben. Der Platintiegel wird von dieser Schmelze fast garnicht angegriffen; im Porzellantiegel gelingt es nicht, den Inhalt zum genügenden Schmelzen zu bringen. Die erkaltete Schmelze wird in heißem Wasser aufgelöst und diese Lösung zur Entfernung unlöslicher Anteile filtriert. Das klare Filtrat, in welchem das Chrom als Chromat vorhanden ist, wird mit Wasser auf ca. 150 ccm verdünnt, mit ca. 5—10 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm 10-proz. Jodkaliumlösung versetzt und mit einer

---

[1]) von Schroeder und Paeßler, Untersuchungen über Sämischleder und dessen Zusammensetzung. Dingl. polyt. Journ. 1895, Bd. 295, H. 9.

ca. $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung titriert (entsprechend der Titerstellung der Thiosulfatlösung bei der Bestimmung der Jodzahl von Fetten). 1 g Thiosulfat ($Na_2S_2O_3$) entspricht 0,1603 Cr_2O_3.

Bestimmung des Tonerdegehaltes. Falls das Leder Tonerde enthält, so werden 3 g desselben in der gleichen Weise wie oben durch Schmelzen aufgeschlossen. Die Schmelze wird im heißen Wasser gelöst und das Filtrat dieser Lösung auf 250 ccm aufgefüllt. In 100 ccm derselben wird die Chromsäure durch Zusatz von Salzsäure und Alkohol und durch anhaltendes Kochen reduziert; aus dieser Lösung fällt man das Chromoxyd und die Tonerde mit Ammoniak aus und bringt beide ($Cr_2O_3 + Al_2O_3$) in bekannter Weise zur Wägung. In weiteren 100 ccm der Lösung wird in der oben beschriebenen Weise das Chromoxyd, Cr_2O_3, durch Titrieren mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung ermittelt. Aus der Differenz ergibt sich dann die Tonerde, Al_2O_3. Das Chromoxyd und die Tonerde sind im Chromleder meist in Form basischer Sulfate oder Chloride vorhanden.

Bestimmung der Schwefelsäure (SO_3) und der Alkalien. 5 g des zur Entfernung von Fett und Schwefel mit Schwefelkohlenstoff extrahierten Leders werden in ca. 50 ccm rauchender Salpetersäure gelöst. Diese Auflösung geht bei gewöhnlicher Temperatur in 12 bis 24 Stunden, bei mäßigem Erwärmen in viel kürzerer Zeit vor sich. Hat sich das Leder auf diese Weise zu einer grünen Flüssigkeit aufgelöst, so verjagt man durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser den größten Teil der Salpetersäure. Der Rückstand wird in Wasser aufgelöst und diese Lösung event. nach dem Filtrieren auf 500 ccm aufgefüllt. In 200 ccm dieser Lösung bestimmt man in bekannter Weise durch Fällen mit Chlorbaryum die Schwefelsäure; von dem gefundenen Gehalt an SO_3 ist für jedes Prozent der im Leder enthaltenen Hautsubstanz 0,005 Proz. SO_3 in Abzug zu bringen, weil bei diesem Verfahren der Schwefel der Hautsubstanz ebenfalls in Schwefelsäure übergeführt wird.

In anderen 200 ccm der Lösung werden die Alkalien bestimmt. Zu diesem Zwecke dampft man diese Lösung zur Trockne, glüht zur Zerstörung der organischen Substanz schwach und extrahiert den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser. Aus dieser Lösung werden Chromoxyd, Tonerde, Eisenoxyd und Kalk durch Zusatz von Ammoniak und Ammonkarbonat ausgefällt; das Filtrat wird mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Entfernung der Ammonsalze u. s. w. schwach geglüht. Die Alkalien werden alsdann als Sulfate gewogen. Falls Kali und Natron, welche beide meist nebeneinander im Chromleder vorkommen, getrennt bestimmt werden sollen, kann hierauf die Trennung auf bekannte Weise vorgenommen werden.

Bestimmung des Chlors. 3—4 g Leder werden mit 25 ccm einer 10-proz. Sodalösung (chlorfrei!) getränkt, getrocknet und dann vorsichtig verascht, was am besten in der Muffel vorgenommen wird. Die Asche wird mit heißem Wasser vollständig extrahiert und in dem Filtrate oder in einem aliquoten Teile desselben (die zu titrierende Lösung muß mit Salpetersäure genau neutralisiert werden) das Chlor mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung unter Verwendung einer neutralen Kaliumchromatlösung als Indikator (nicht mehr als 3 Tropfen einer 10-proz. Lösung) titriert.

Bestimmung des Fettes und des freien Schwefels. Zur Bestimmung des Fettgehaltes werden 20 g Leder in der gleichen Weise wie beim lohgaren Leder mit Schwefelkohlenstoff (frei von freiem Schwefel!) extrahiert; aus dieser Lösung wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, so daß das Fett zurückbleibt und zur Wägung gebracht werden kann. Enthält das Leder freien Schwefel, wie dies bei den nach dem Zweibad-Chromgerbeverfahren hergestellten Chromledern meist der Fall ist, bei Einbad-Chromledern aber auch vorkommen kann, so geht derselbe in das Fett über. In solchen Fällen muß der Schwefel bestimmt und von der Fettmenge in Abzug gebracht werden. Zu diesem Zwecke wird das Fett in Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung ohne Verlust in eine Platinschale gespült, der Schwefelkohlenstoff vollständig verdampft und der Rückstand mit roter rauchender Salpetersäure oxydiert. Die Lösung wird zur Entfernung der Salpetersäure alsdann auf dem Wasserbade eingedampft, mit Sodalösung versetzt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird zur Beseitigung der organischen Substanz vorsichtig geglüht und mit salzsäure- und bromhaltigem Wasser extrahiert. In dieser Lösung wird die Schwefelsäure in bekannter Weise mit Chlorbaryum gefällt. Die gefundene Menge von schwefelsaurem Baryt wird, um die Schwefelmenge zu berechnen, mit dem Faktor 0,135 multipliziert.

Bestimmung der Hautsubstanz. Diese erfolgt in der gleichen Weise wie beim lohgaren Leder. Wegen des höheren Gehalts des Chromleders an Hautsubstanz empfiehlt es sich, für diese Bestimmungen nur 0,5 g zu verwenden.

Papier.

Von

W. Herzberg,

Professor, Vorsteher der Abteilung für papier- und textiltechnische Prüfungen am Königlichen Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde West.

Bestimmung des Aschengehaltes.

Für genaue Bestimmungen werden 1—2 g Papier bei 100—105° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, in einem Platintiegel eingeäschert und so lange geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Läßt die Farbe des Papiers auf Anwesenheit von Bleiverbindungen (Bleichromat) schließen, so muß für die Veraschung ein Porzellantiegel verwendet werden.

Der für die Aschenmenge gefundene Wert entspricht selten ohne weiteres dem wahren Gehalt des Papiers an mineralischen Füllstoffen, weil letztere durch das Glühen meist verändert werden. So z. B. verliert Kaolin 12—15 Proz. Krystallwasser, Baryumsulfat wird teilweise in Baryumsulfid umgewandelt u. s. w. Ist die Art des Füllstoffes bekannt, so läßt sich der wirkliche Füllstoffgehalt aus dem Aschengehalt berechnen. Handelt es sich um Baryumsulfat, so hat man nur einige Tropfen Schwefelsäure zur Asche hinzuzufügen und nochmals zu glühen.

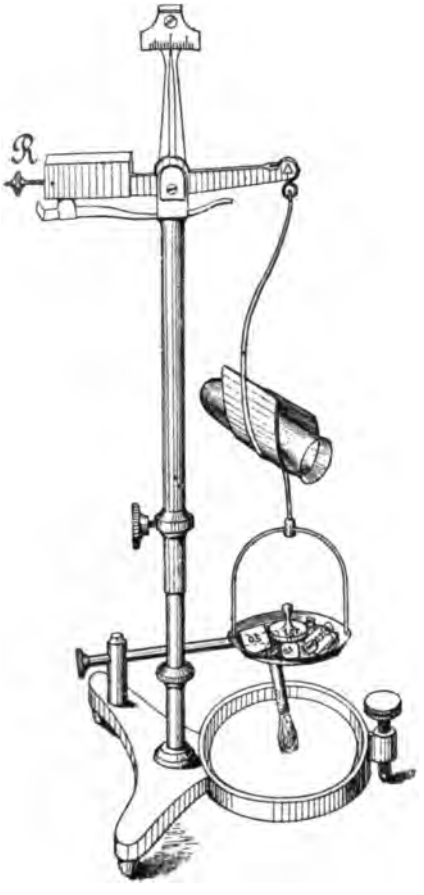
In der Praxis, wo es meist nicht auf so genaue Bestimmungen ankommt, hat sich die Reimannsche Substitutions-Aschenwage (Fig. 97[1]) eingebürgert, die bis auf 0,25 Proz. genaue Werte gibt.

Der eine Arm des Wagebalkens trägt ein mit ihm fest verbundenes Gewicht, der andere zwei Wageschalen, von denen die obere zum Auflegen eines Glasröhrchens (Fig. 98b), die untere für Gewichte bestimmt ist. Da sich die Wage ohne Glasrohr bei einer Belastung von etwa 21 g im Gleichgewicht befindet, so wähle man das Röhrchen so aus,

[1]) Die Reimannsche Aschenwage mit allem Zubehör, ferner alle im nachfolgenden noch erwähnten Apparate und Instrumente für Papierprüfungen, ferner Fasermischungen, Einbettmassen, Lösungen etc. sind von der mechanischen Werkstätte von L. Schopper in Leipzig, Arndtstraße 27, zu beziehen.

daß es dem Gewicht von 19 g recht nahe kommt, ohne jedoch diese Grenze zu überschreiten. Auf die untere Wageschale bringt man an Gewichten 2 g, und zwar ein Grammgewicht als solches und den Rest in Dezi- und Zentigrammstücken.

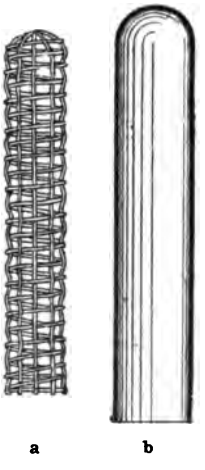
Fig. 97.



Eine etwaige Differenz gleicht man entweder mit der zu diesem Zweck angebrachten Regulierschraube R aus, oder, wenn diese nicht ausreicht, durch kleine, auf die Wageschale gelegte Bleistücke und mittels der am Stativ befindlichen Schraube.

Eine Pinselarretierung, wie sie die Figur zeigt, hat sich für das Legen und Abnehmen der Gewichte als sehr praktisch erwiesen.

Fig. 98.



Zur Veraschung rollt man 1 g Papier zusammen, steckt es in das Platinnetz (Fig. 98a) und glüht; die Asche schüttet man in das Gläschen und bestimmt ihr Gewicht in Zentigramm; diese geben direkt die Aschenprozente an.

Die mikroskopische Prüfung der im Papier enthaltenen Faserstoffe.

Die mikroskopische Prüfung dient zur Feststellung der Art, der Mengenverhältnisse und des Mahlungszustandes der in einem Papier

vorhandenen Fasern. Im folgenden kann nur auf die wichtigsten Faserarten (Leinen, Hanf, Baumwolle, Holz-, Stroh- und Espartozellstoff, sowie Jute und Holzschliff) kurz eingegangen werden.

Vorbereitung des Papiers. Je nach der Dicke werden 2—5 qcm des Papiers mit verdünnter (2—4-proz.) Natron- oder Kalilauge in einem Reagierglase ein bis zwei Minuten gekocht und so heiß wie möglich einige Male kräftig durchgeschüttelt. Der so erhaltene Faserbrei wird auf ein engmaschiges Drahtsieb gebracht und durch Waschen mit Wasser von der Lauge befreit.

Das Präparieren der Fasern geschieht unter Verwendung einer wäßrigen Jod-Jodkaliumlösung oder einer Chlorzinkjodlösung.

Die Jod-Jodkaliumlösung besteht aus 6 Tl. Jod, 10 Tl. Kaliumjodid, 10 Tl. Glyzerin und 90 Tl. Wasser.

Die Chlorzinkjodlösung wird hergestellt aus 100 Tl. Zinkchlorid, 10,5 Tl. Kaliumjodid, 0,5 Tl. Jod und 75 Tl. Wasser; nach dem Absetzen des entstehenden Niederschlags gießt man die darüber stehende klare Lösung ab und bringt ein Splitterchen Jod hinein.

Die Fasern färben sich dann, wie folgt:

Fasern		Färbung in	
		Jod-Jodkaliumlösung	Chlorzinkjodlösung
Gruppe I. (Lumpenfasern)	Leinen, Hanf und Baumwolle	schwach- bis dunkelbraun; dünne Lamellen fast farblos	schwach- bis stark weinrot[1])
Gruppe II. (Zellstoffe)	Holzzellstoff	grau bis braun	blau bis rotviolett
	Stroh- und Jutezellstoff	grau	blau bis blauviolett
	Espartozellstoff	teils grau, teils braun	teils blau, teils weinrot
Gruppe III. (Verholzte Fasern)	Holzschliff, rohe Jute und schlecht aufgeschlossene Zellstoffe	teils leuchtend gelbbraun, teils gelb, je nach Schichtendicke und Verholzungsgrad	zitronengelb bis dunkelgelb
	Strohstoff	teils gelbbraun, teils gelb, teils grau	teils gelb, teils blau, teils blauviolett

[1]) Erscheinen die Lumpenfasern bläulich, so ist die Lösung zu konzentriert und muß vorsichtig mit Wasser verdünnt werden, bis sich die Lumpen rot färben. Werden die Zellstofffasern nicht blau, sondern rötlich gefärbt, so ist die Lösung zu schwach; sie kann aber dann meist durch geringen Zusatz von Chlorzink brauchbar gemacht werden; gelingt dies nicht, so ist sie neu anzufertigen.

Jenke (Papierzeitung 1900, No. 77) hat empfohlen, die Fasern in folgender Lösung zu beobachten.

50 ccm gesättigte Chlormagnesiumlösung.

2,5 ccm Jod-Jodkaliumlösung (2 g KJ, 1,15 g J, 20 ccm H_2O).

Hierin erscheinen

Lumpen	braun
Strohzellstoff	blauviolett
Holzzellstoff	ungefärbt bis schwach rötlich
Holzschliff und rohe Jute	gelb.

H. Behrens (Mikrochemische Analyse 1896) hat vorgeschlagen, die verschiedene Aufnahmefähigkeit der Fasern für gewisse Anilinfarben zur Trennung zu benutzen; man erzielt auf diese Weise unterscheidende Färbungen, die in gewissen Fällen recht wertvoll sind. (Vergl. S. 756.)

Selleger (Papierfabrikant 1903, S. 425) bettet die Fasern in eine Calciumnitratjodlösung.

100 g $Ca(NO_3)_2$ trocken

90 g H_2O

3 ccm Jodlösung (1 g J, 5 g KJ, 50 ccm H_2O).

Hierin erscheinen

Lumpen		weinrot
Nadelholzzellstoff	(ungebleicht)	hell zitronengelb
-	(gebleicht)	rosa mit violettem Stich
Strohzellstoff		blau
Laubholzzellstoff		blau
Holzschliff		gelb.

Für die Bestimmung der verschiedenen Faserarten ist es notwendig, außer auf die Farbe auch auf den Bau und die Größenverhältnisse der einzelnen Fasern zu achten. Die wichtigsten charakteristischen anatomischen Merkmale sind im folgenden kurz angegeben.

Holzschliff, welcher durch rein mechanische Zerkleinerung des Holzes (meist Nadelholz) gewonnen wird, besteht aus unregelmäßigen Bruchstücken von Fasern oder Faserbündeln, an welchen die für das

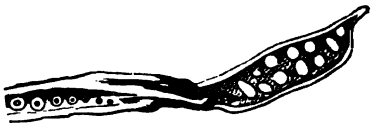
Fig. 99.

betreffende Holz charakteristischen Poren, Markstrahlzellen etc. sehr zahlreich wahrzunehmen sind (Fig. 99). Isolierte, gut erhaltene Fasern, sowie Fasern mit natürlichen Enden sind im Holzschliff sehr selten.

Jute (von verschiedenen Corchorusarten stammend) besteht aus isolierten oder zu Bündeln vereinigten Bastfasern. Von anderen Faserarten unterscheidet sich die Jute dadurch, daß der Hohlkanal bei gleichbleibender Dicke der Faser in seinem Durchmesser sehr wechselt, so daß er bald weit, bald nur als dunkle Linie erscheint (Fig. 100).

Fig. 100.

Fig. 101.



Holzzellstoff stammt wie der Holzschliff meist von Nadelhölzern und unterscheidet sich von den übrigen isolierten Fasern durch die große Breite der einzelnen Zellen. Der Hohlkanal ist meist sehr weit, die Enden der Fasern abgerundet oder stumpf zugespitzt. Für Zellstoff von Nadelhölzern sind die behöften Poren charakteristisch (Fig. 101), für Laubholzzellstoffe die Gefäße.

Strohzellstoff. Die Bastzellen (Fig. 102 b), welche die Hauptmenge des Strohzellstoffes ausmachen, sind meist ziemlich schmal und walzenförmig und zeigen nadelähnlich zugespitzte Enden. Charakteristisch ist das Vorkommen von wellenförmig geränderten Oberhautzellen, sowie dünnwandigen, kurzen, an den Enden abgerundeten Parenchymzellen (Fig. 102 a und c).

Espartozellstoff wird gewonnen aus dem in Afrika und Spanien in großen Mengen vorkommenden Stipa tenacissima. Die Oberhaut- und Bastzellen sind denen des Strohes sehr ähnlich, aber von geringeren Abmessungen (Fig. 103 a und b). Von dem Strohzellstoff unterscheidet sich Esparto durch kleine zahnförmige Zellen (Fig. 103 c), sowie durch das Fehlen der großen Parenchymzellen. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal bildet die abweichende Färbung eines Teiles der Bastfasern.

Fig. 102.

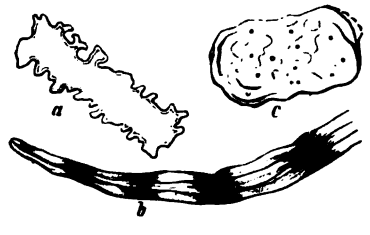


Fig. 103.

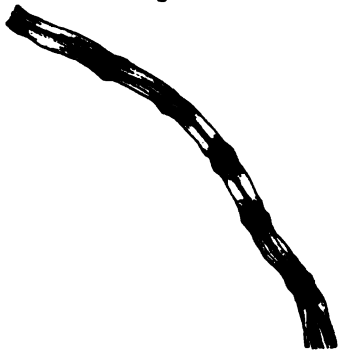
Leinen. Die Bastzellen des Flachses sind schmal und walzenförmig und dicht mit knotenartigen Anschwellungen versehen (Fig. 104). Das Lumen ist sehr eng und erscheint meist nur als dunkle Linie. Da

die Leinenfaser ursprünglich verhältnismäßig lang ist, so kommt sie im Papier nur in Bruchstücken vor, deren Enden oft in einer sehr charakteristischen Weise zerfetzt sind. Die Leinenfaser zeigt oft deutliche Längsstreifung. Die natürlichen Enden, welche sehr spitz sind, kommen sehr selten im Papier vor.

Hanf. Die Hanffaser ist der Leinenfaser sehr ähnlich und läßt sich im Papier von der letzteren nicht mit Sicherheit unterscheiden.

Baumwolle. Die Samenhaare der Baumwolle sind leicht an der schlauchartigen zusammengeklappten Form der Zelle zu erkennen. Der Hohlkanal ist meist sehr weit und die Zellwand häufig gitterförmg gestreift (Fig. 105). Zuweilen ist die Faser spiralförmig gewunden, eine Erscheinung, die bei der rohen Baumwolle stets und sehr deutlich zu beobachten ist. Die natürlichen Faserenden sind abgerundet, kommen jedoch im Papier selten vor. Die in dem Papier vorhandenen Bruchstücke haben oft quer abgerissene Enden.

Fig. 104.



Die Schätzung der Mengenverhältnisse der verschiedenen in einem Papier vorhandenen Faserarten geschieht am besten durch direkten Vergleich mit Präparaten, welche von bekannten, in Breiform aufbewahrten Fasermischungen frisch hergestellt werden.

Fig. 105.

Bei der Prüfung stellt man zunächst bei 50—70-facher Vergrößerung, und am besten unter Verwendung von Chlorzinkjodlösung als Präparationsflüssigkeit, das Verhältnis der Farbengruppen zueinander und dann bei 150—200-facher Vergrößerung das Verhältnis der einzelnen zu derselben Gruppe gehörigen Faserarten unter sich fest.

Für die Beurteilung des Mahlungszustandes bedient man sich einer etwa 25-fachen Vergrößerung. Da die Bedeutung der in der Praxis für den Mahlungszustand gebräuchlichen Ausdrücke „lang", „kurz", „rösch" und „schmierig" nach der Art der in Frage kommenden Papiere wechselt und es fast unmöglich ist, eine zutreffende Beschreibung des Mahlungszustandes zu geben, so muß man sich im allgegemeinen auf vergleichende Prüfung zweier oder mehrerer Papierstoffe beschränken.

Beurteilung des Verholzungsgrades der Zellstoffe.

Die in der Papierfabrikation verwendeten Zellstoffe sind teils völlig entholzt, teils enthalten sie noch geringe Mengen der Holzsubstanz; es hängt dies ab von dem Aufschließungs- und Bleichprozeß, den sie durchgemacht haben. Gebleichte Stoffe sind meist frei von Holzsubstanz, ungebleichte oder halbgebleichte zeigen noch mehr oder weniger starke Verholzung. Die Färbung der Fasern in Jodlösung läßt oft schon erkennen, mit welchem Grade der Verholzung man es zu tun hat. Deutlicher noch läßt sich dies durch Behandlung mit gewissen Farbstoffen ermitteln.

Verfahren nach Dr. Klemm.

Dr. Klemm beurteilt den Grad, bis zu welchem die Holzzellen in reine Zellstofffasern übergeführt worden sind, nach dem Farbton und der Stärke der Färbung mit Malachitgrün in essigsaurer Lösung. (Der Farbstoff wird in Wasser mit 2-proz. Essigsäure bis zur Sättigung gelöst.) Das Reagens ist für mikroskopische Präparate und, wenn Zellstoffe als solche vorliegen, auch makroskopisch anwendbar. Je reiner ein Zellstoff ist, um so weniger färbt er sich. Die besten gebleichten Stoffe färben sich fast gar nicht, halbgebleichte himmelblau, ungebleichte stark grün.

In Verbindung mit Malachitgrün läßt sich nach Klemm durch einen zweiten Farbstoff herausfinden, ob Natron- oder Sulfitzellstoff vorliegt. Dies geschieht durch eine gesättigte, mit 2-proz. Alkohol versetzte Lösung von Rosanilinsulfat in Wasser, die mit Schwefelsäure versetzt wird, bis sie einen violetten Schimmer angenommen hat.

Die Zellstoffe färben sich damit, wie folgt:

1. Ungebleichter Sulfitzellstoff wird tief violettrot.
2. Gebleichter Sulfitzellstoff nimmt eine weniger starke und weniger ins Violett spielende rote Färbung an.
3. Ungebleichter Natronzellstoff färbt sich durchschnittlich noch etwas weniger als gebleichter Sulfitzellstoff.
4. Gebleichter Natronzellstoff erhält nur einen schwach rötlichen Schimmer oder färbt sich überhaupt nicht.

Die bei alleiniger Anwendung der Rosanilinlösung nicht mögliche Unterscheidung von gebleichtem Sulfit- und ungebleichtem Natronzellstoff läßt sich nach Klemm bewerkstelligen, wenn außerdem noch die Prüfung mit Malachitgrün vorgenommen wird. Färbt sich der Zellstoff mit Rosanilinsulfat rot, mit Malachitgrün deutlich grün, so hat man es mit ungebleichtem Natronzellstoff zu tun; färbt er sich mit Rosanilinsulfat wohl auch rot, mit Malachitgrün dagegen schwach blau oder gar nicht, so hat man auf gebleichten Sulfitzellstoff zu schließen.

Unter Zugrundelegung der von Behrens für die Unterscheidung von Gewebefasern vorgeschlagenen Doppelfärbung mit Malachitgrün und Kongorot kann man die verschiedenen Reinheitsgrade der Zellstoffe vielleicht noch besser unterscheiden. Das zu prüfende Material wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge aufgeschlossen. Der Faserbrei wird hierauf mit der 15—20-fachen Menge einer etwa $^1/_2$-proz. Lösung von Malachitgrün in Wasser, die mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert ist, einige Minuten erwärmt, dann, nachdem er gut durchgeschüttelt worden ist, auf ein Sieb gebracht und ausgewaschen, bis das Waschwasser fast farblos abläuft. Schon nach dieser Vorbehandlung kann man sich oft ein Bild von dem Verholzungsgrad der Fasern machen. Sind sie stark verholzt, so erscheinen sie stark grün gefärbt; sind sie nicht oder wenig verholzt, so zeigen sie nur eine schwache grünliche Färbung.

Zur weiteren Beurteilung wird der mit Malachitgrün behandelte Stoff in ähnlicher Weise mit einer 15—20-fachen Menge wäßriger, etwa $^1/_2$-proz. Kongorotlösung, zu der man einige Körnchen Soda fügt, gefärbt und ausgewaschen, bis das Waschwasser fast farblos abläuft. Aus dem so behandelten Stoff werden geringe Mengen entnommen und in Wasser oder Wasser und Glyzerin präpariert. Stark verholzte Fasern erscheinen dann im mikroskopischen Bilde stark grün gefärbt, weniger verholzte bläulichgrün bis hellgrün, und unverholzte Fasern rot.

Makroskopische Bestimmung des Holzschliffes.

Will man ein Papier nur auf Holzschliff oder andere verholzte Fasern ohne Mikroskop untersuchen, so kann man sich hierzu verschiedener Reagentien bedienen. Eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Phloroglucin in Alkohol färbt holzschliffhaltiges Papier rot; eine wäßrige Lösung von Anilinsulfat färbt goldgelb.

Dr. Wursters Di-Papier oder Di-Lösung (Dimethyl-paraphenylendiamin), ersteres für die Reaktion mit Wasser angefeuchtet, erzeugt auf holzschliffhaltigen Papieren einen orangeroten Fleck, der, weiter mit Wasser behandelt, karmoisinrot wird. Da die Färbung je nach der Menge des vorhandenen Holzschliffes mehr oder weniger intensiv wird, so kann man mit Hilfe einer Farbenskala oder besser mit Papieren von bekanntem Holzschliffgehalt den Holzschliff annähernd quantitativ bestimmen. Bei der Verwendung von Phloroglucin ist zu berücksichtigen, daß einige in der Papierfabrikation zum Nuancieren benutzte Farben (z. B. Metanilgelb) schon durch die in der Phloroglucinlösung vorhandene Säure eine Rotfärbung des Papiers veranlassen.

Bestimmung der Leimfestigkeit.

Die Bestimmung der Leimfestigkeit geschieht am besten, indem man auf dem zu prüfenden Papierblatt mittels einer mit guter Eisengallustinte (z. B. Alizarintinte von Leonhardi) gefüllten Ziehfeder Linien von 0,5, 0,75, 1,0 und 1,25 mm Breite zieht und sie ohne abzulöschen eintrocknen läßt. Bei leimfesten Papieren müssen die Ränder der Linien scharf sein und auf der Rückseite des Blattes darf die Tinte der Linien mit 0,75 mm und geringeren Breiten auch nach etwa 24 Stunden nicht durchschlagen.

Harzleim. Man kocht einige Gramm Papier mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Essigsäure und gießt die Lösung in destilliertes Wasser. Eine Trübung zeigt die Gegenwart von Harz an. Um bei einigen Spezialpapieren eine Verwechselung von Fett oder Wachs mit Harz zu vermeiden, ist es zweckmäßig, den alkoholischen Auszug zu verdampfen und den Rückstand auf Konsistenz etc. näher zu prüfen.

Läßt man auf ein mit Harz geleimtes Papier einige Tropfen Äther fallen, so zeigt sich an den betreffenden Stellen nach dem Verdunsten des Äthers ein durchscheinender Rand.

Bei quantitativen Bestimmungen, welche entweder durch wiederholtes Auskochen mit Natronlauge oder durch Extrahieren mit Alkohol oder Äther ausgeführt werden können, muß der Aschengehalt des Rückstandes, sowie etwaige auch in ungeleimten Papieren vorhandene Extraktivstoffe bestimmt und berücksichtigt werden.

Tierleim. 5—10 g Papier werden mit möglichst wenig destilliertem Wasser ausgekocht, die Lösung filtriert, auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Tanninlösung versetzt. Bei Anwesenheit von tierischem Leim entsteht ein grauweißer, flockiger Niederschlag. Da unter gewissen Bedingungen auch Stärke mit Tannin einen ähnlichen Niederschlag gibt, so prüft man den erhaltenen Niederschlag durch Zusatz von verdünnter Jodlösung unter dem Mikroskop. Der Leimniederschlag färbt sich durch Jod intensiv braungelb, der Stärkeniederschlag dunkelblau.

Die quantitative Bestimmung geschieht am besten durch Ermittelung des Stickstoffgehaltes.

Kaseinleim. Zum Nachweis von Kasein benutzt man am besten die Reaktion von Adamkiewicz, nach der sich eine Mischung von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 2 Vol. Eisessig nach Zusatz von Kasein beim Erwärmen schön rotviolett färbt. Tierleim gibt diese Färbung nicht.

Das Ausziehen des Kaseins aus dem Papier erfolgt durch Behandeln mit Boraxlösung oder schwachen Laugen. Die Ausscheidung aus der Lösung erfolgt dann durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure, event.

unter Erwärmen. Das abgeschiedene Kasein wird abfiltriert, getrocknet und in angegebener Weise geprüft. Entsteht (bei sehr geringen Mengen Kasein) kein Niederschlag, so dampft man das Ganze zur Trockne ein und prüft den Rückstand.

Stärke. Der Nachweis der Stärke geschieht durch Einlegen des Papiers in verdünnte Jodlösung. Bei Anwesenheit von Stärke färbt sich das Papier je nach der Menge der vorhandenen Stärke hellblau bis dunkelblau. Für die genaue Bestimmung der Menge wird die Stärke durch Behandlung mit Diastase oder verdünnter Säure in Zucker verwandelt und dieser in bekannter Weise bestimmt (vergl. S. 496).

Vergilbung.

Als Vergilbung bezeichnet man die Änderung des Farbtones eines Papiers beim Lagern; sie ist in mehr oder minder hohem Maße und in mehr oder weniger langen Zeiträumen bei allen Papieren zu beobachten und ist vorzugsweise auf die Einwirkung von Licht, Luft und Wärme zurückzuführen. Am schnellsten geht die Vergilbung bei Einwirkung von Licht oder Wärme von statten; werden diese beiden Faktoren ausgeschlossen, wird das Papier also unter Abschluß von Licht in ungeheizten Räumen aufbewahrt, so hält es sich lange unverändert.

Am leichtesten vergilben wie bekannt Papiere mit verholzten Fasern, also in erster Linie holzschliffhaltige Erzeugnisse; bei diesen bemerkt man schon, wenn sie nur kurze Zeit von der Sonne beschienen wurden, den Beginn der Vergilbung. Je mehr verholzte Fasern sie enthalten, um so stärker vergilben sie. Das gleiche Verhalten zeigen Papiere, die mit Farbstoffen getönt sind, die nicht lichtecht sind.

Aber auch holzfreie Papiere, ohne Zusatz derartiger Farben hergestellt, vergilben oft ziemlich stark, und nach den Untersuchungen von Dr. Klemm sind hier vorzugsweise seifenartige Verbindungen des Eisens mit Harz- und Fettkörpern die Ursache.

Die Menge dieser Verbindungen gibt ein Maß für die Beurteilung der Vergilbungsneigung.

Als bestes Mittel, diese Seifen aus dem Papier herauszulösen, empfiehlt Klemm eine Mischung von 2 Tl. Äther und 1 Tl. Alkohol.

Mit diesen Anhaltspunkten ist der Weg zur Ermittelung der Vergilbungsneigung eines Papiers gegeben.

Aus einer abgewogenen Menge Papier (3 g) werden die Eisenseifen in einen Extraktionsapparat (z. B. Thorn, Soxhlet) mit Hilfe des Äther-Alkoholgemisches ausgezogen, und dann wird der Gehalt an Eisen bestimmt. Hierzu wird der Auszug zur Trockne verdampft, geglüht und der Rückstand mit Säure aufgenommen.

Für die Eisenbestimmung leistet in den meisten Fällen das auf Farbvergleich beruhende Verfahren mit Hilfe von Rhodanammonium und einer titrierten Lösung von Eisenchlorid oder Ammoniakeisenalaun in der von Lunge und v. Kéler ausgearbeiteten Form (Bd. I S. 385) gute Dienste. Es erlaubt die Bestimmung auf eine Genauigkeit von ± 0,000001 g Eisen, wenn 5 ccm des Auszuges zur Untersuchung benutzt werden. Die Gesamtmenge des vorhandenen Eisens darf aber nicht mehr als 0,00002 g betragen. Ist mehr Eisen vorhanden und hat man den Auszug zunächst so hergestellt, daß 5 ccm 1 g Papier entsprechen, so muß man entweder den Auszug entsprechend verdünnen oder aber das Eisen in anderer Weise bestimmen.

Der in Form von Eisenseifen in Papieren vorhandene Gehalt an Eisen schwankt nach den bisherigen Erfahrungen zwischen 0,0002 g und 0,01 g in 100 g Papier oder 0,2 g bis 10 g in 100 kg Papier.

Die einwandfreieste Beurteilung eines Papiers auf Vergilbung wird immer die direkte Belichtung gestatten, jedoch ist ihre Ausführung, namentlich im Winter, sehr zeitraubend. Die Bestrahlung mit künstlichem Licht kann zunächst noch keine ausschlaggebenden Ergebnisse liefern, da es noch an Vergleichen mit dem Sonnenlicht fehlt.

Für ein genaueres Studium der Papierprüfungsmethoden, insbesondere auch der mechanischen, wird verwiesen auf nachstehende

Literatur.

A. Selbständige Werke.

Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. Heft II. Die wichtigsten Faserstoffe. Hamburg und Leipzig 1896.

Herzberg, W., Papierprüfung. 2. Auflage. Berlin 1902. 10 M.

Höhnel, Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe. Wien 1887.

Hoyer, E., Das Papier, seine Beschaffenheit und seine Prüfung. München 1882. 4 M.

— Über die Entstehung und Bedeutung der Papiernormalien, sowie deren Einfluß auf die Fabrikation des Papieres. München 1888. 2 M.

Klemm, P., Handbuch der Papierkunde. Leipzig 1904.

Müller, A., Qualitative und quantitative Bestimmung des Holzschliffs im Papier 1887. 3 M.

Normalpapier, Sammlung der Vorschriften für amtliche Papier- und Tintenprüfung. Berlin 1892. 3 M.

Rejtö, A., Anleitung für Private zur Durchführung der Papierprüfung. Budapest 1893. 2 M.

Rossel, Papiere und Papierprüfung mit Berücksichtigung der in der Schweiz verwendeten Schreib- und Druckpapiere. Biel 1895.
Valenta, E., Das Papier, seine Herstellung, Eigenschaften, Verwendung in den graphischen Drucktechniken, Prüfung u. s. w. Halle a/S. 1904.
Wiesner, J., Mikroskopische Untersuchung des Papiers mit besonderer Berücksichtigung der ältesten orientalischen und europäischen Papiere. Wien 1887. 6 M.
Winkler, O., Der Papierkenner. Leipzig 1886. 10 M.
Winkler-Karstens, Papieruntersuchung. Leipzig 1902.

B. Fachzeitschriften, in welchen Arbeiten über Papierprüfung vorzugsweise veröffentlicht werden.

Mitteilungen des Königlichen Materialprüfungsamtes zu Groß-Lichterfelde-West.
Mitteilungen des k. k. technologischen Gewerbe-Museums Wien.
Papier-Zeitung. Berlin.
Wochenblatt für Papierfabrikation. Bieberach-Württemberg.
Der Papierfabrikant. Berlin.

Papierprüfungsanstalten.

Groß-Lichterfelde-West. Königl. Materialprüfungsamt. Direktor: Professor A. Martens. Abteilung für papier- und textiltechnische Prüfungen. Vorsteher: Professor W. Herzberg.
Karlsruhe. Großherzogliche Prüfungs- und Versuchsanstalt. Leiter der Arbeiten über Papierprüfung: Professor Haas.
Leipzig-Gautzsch. Laboratorium für die Untersuchung von Papier, Rohstoffen der Papierindustrie u. s. w. von Dr. Paul Klemm.
Leipzig. Papierprüfungsanstalt von Otto Winkler, Uferstr. 8, I.
Nürnberg. Papierprüfungsanstalt des Bayerischen Gewerbemuseums in Nürnberg. Vorstand: Dr. Stockmeier.
Stockholm. Materialprüfungsanstalt der Technischen Hochschule. Vorsteher: Ingenieur Dillner.
Wien. Papierprüfungsanstalt des k. k. technologischen Gewerbe-Museums. Vorstand: Professor G. Lauboeck.

Tinte.

Von

Osw. Schluttig,

Direktor der Tintenfabrik von Aug. Leonhardi in Loschwitz bei Dresden.

I. Übersicht.

Tinte ist eine Flüssigkeit, welche zur Hervorbringung sichtbarer Zeichen mittels Schreib-, Zeichen- oder Ausziehfeder auf Papier, Textilstoffen, Haut, Holz, Metall, Glas etc. dient.

Die Rohstoffe zur Herstellung von Tinten finden sämtlich auch ausgedehnte Anwendung in anderen Zweigen der chemischen Industrie. Es kann daher auf eine Beschreibung der Methoden zu ihrer Untersuchung hier verzichtet und auf die einschlägigen Kapitel des vorliegenden Handbuchs verwiesen werden.

Eine Besprechung der Zwischenprodukte und der Kontrolle des Betriebes ist bei den so zahlreichen Sorten und überaus verschiedenartigen Herstellungsweisen, die überdies meist zu den Fabrikgeheimnissen gehören, nicht tunlich.

Bevor die Prüfungsmethoden selbst besprochen werden, soll zunächst eine Übersicht und Charakteristik der hauptsächlichsten Tintensorten voraufgehen. Denn in der bisherigen Literatur über Tinte findet man zwar eine große Zahl meist empirisch zusammengestellter Rezepte, nicht aber eine vergleichende Übersicht. Und gerade eine solche erscheint zur Orientierung für diejenigen, welche sich mit dieser Spezialität noch nicht eingehender zu beschäftigen Gelegenheit hatten, unbedingt notwendig, da nur ein Überblick über das ganze Gebiet eine schnelle und sichere Beurteilung ermöglicht.

Von den zahlreichen Tintensorten sollen nur die gangbaren Handelsmarken behandelt werden, nicht aber die vielfachen Spezialitäten von untergeordnetem Interesse, welche ja häufig nichts weiter als Spielereien sind.

Unter den Tinten des Handels werden gewöhnlich folgende 10 Sorten unterschieden:

1. Gallustinten (Schreib- und Kopiertinten),
2. Blauholztinten - - -
3. Farbige Tinten - - -
4. Zeichentinten oder Ausziehtuschen,
5. Hektographentinten,
6. Autographie- (lithographische) Tinten,
7. Bronzetinten,
8. Signier- und Wäschezeichentinten,
9. Ätztinten,
10. Sympathetische Tinten.

Diese Aufzeichnung leidet an der Inkonsequenz, daß einige Sorten nach ihrer Zusammensetzung, andere nach ihrem Zwecke gekennzeichnet sind.

Eine Einteilung nach der durch ihre Zusammensetzung bedingten Beschaffenheit liefert den Anfang zu einem systematischen Gange der Tintenanalyse, während eine solche nach dem Zwecke das Wesen und den Wert des wichtigsten Teils der Tintenuntersuchung, nämlich der amtlichen Tintenprüfung, klar macht.

Aus diesen Gründen möge hier eine doppelte Übersicht nach den genannten zwei Gesichtspunkten erfolgen.

Wenn die Grenzen zwischen den einzelnen Abteilungen auch nicht immer absolut scharf hervortreten, so wird es doch in der Regel gelingen, die verschiedenen Sorten ihrem Hauptcharakter nach einreihen zu können. Es werden die Übersichten dem untersuchenden Chemiker immerhin genügende Anhaltspunkte für eine vorläufige Beurteilung bieten, auf Grund deren die weitere Prüfung wesentlich erleichtert wird.

1. Übersicht nach der Beschaffenheit.

A. Die Tinte ist eine Suspension.

I. Der suspendierte Farbstoff ist anorganisch: Bronzetinten, weiß färbende Tinten, rußhaltige schwarze flüssige Tuschen und Tinten.

II. Der suspendierte Farbstoff ist organisch: manche farbige Wäschezeichentinten, Gallustinten, welche keine klare, filtrierbare Lösung sind (bis Mitte vorigen Jahrhunderts gebräuchlich).

B. Die Tinte ist eine klare Lösung.

I. Die Tinte ist farblos oder nur wenig gefärbt: sympathetische Tinten, einige Signier- und Ätztinten (Flußsäure, Alkalilaugen etc.).

II. Die Tinte ist derart intensiv gefärbt, daß sie bereits genügend farbgesättigte Schriftzüge gibt und behält dieselbe Färbung, mit welcher sie aus der Feder fließt, auch nach dem Eintrocknen der Schriftzüge bei:

1. Der Farbstoff ist anorganisch, z. B. Berlinerblautinte.
2. Der Farbstoff ist organisch:
   a) natürlich: Tinten aus Pflanzenextrakten ohne solche Metallsalze, welche die ursprüngliche Färbung verändern, wie die des Chroms, Eisens, Kupfers, der Tonerde etc., Tinten aus Indigo, Karmin u. a.,
   b) künstlich: die meisten Teerfarbentinten, Autographietinten.

III. Die Tinte ist, wie bei II, ebenfalls intensiv gefärbt, ändert aber ihre Färbung nach dem Eintrocknen der Schriftzüge.

1. Alle diejenigen Gallustinten, welche eine klare, filtrierbare Lösung sind.
2. Die Mehrzahl der Blauholztinten und Farbholztinten überhaupt.
3. Einige Hektographentinten.
4. Die meisten Signier- und Wäschezeichentinten, z. B. Anilinschwarztinten, angefärbte Höllensteintinten u. a. m.

Bei dieser Einteilung werden die Unterarten durch die Beschaffenheit ihres Farbstoffes gekennzeichnet. Letztere lassen sich wieder, wie aus vorstehendem schon teilweise hervorgeht, in 3 Gruppen trennen:

Die 1. Gruppe umfaßt Farbstoffe, welche in der Tinte bereits fertig gebildet enthalten sind — gleichgültig ob suspendiert oder gelöst — und sich beim Eintrocknen der Schriftzüge nicht verändern, als die Bronzen, Mineralfarben, die meisten Teerfarben, die Farbstoffe mancher Blauholzschreibtinten u. a. m.

Die 2. Gruppe enthält solche, welche in der Tinte ebenfalls schon sichtbar sind, die sich aber beim Eintrocknen der Schriftzüge durch den Einfluß der Luft und die Bestandteile des Papiers u. s. w. verändern, indem ihre Nuance eine andere wird, wie die Teerfarben einiger Hektographentinten und die Farbstoffe der meisten Blauholztinten.

Die 3. Gruppe endlich umfaßt diejenigen, welche in der flüssigen Tinte noch nicht fertig gebildet enthalten sind, da ihre Komponenten noch unverbunden nebeneinander bestehen. Hier bildet sich der Farbstoff erst während und nach dem Eintrocknen der Schriftzüge teils von selbst ebenfalls durch den Einfluß der Luft und die Bestandteile des Papiers, wie die Eisenverbindungen der Gallussubstanzen, oder er wird hervorgerufen durch Wärme oder Chemikalien, wie bei sympathetischen Tinten u. a. m.

Infolge der verschiedenartigen Beschaffenheit der Farbstoffe der 2. und 3. Gruppe haben wir bei den aus ihnen hergestellten Tinten

zweierlei Arten von Färbung zu unterscheiden: eine vorläufige und eine endgültige.

Die vorläufige Färbung ist diejenige, mit welcher die Tinte aus der Feder fließt. Sie wird durch den vorläufigen Farbstoff bedingt, der fertig gebildet in der Tinte vorhanden ist, z. B. durch den Teerfarbstoff bei den Gallustinten.

Die endgültige Färbung ist diejenige, welche die Schriftzüge nach dem Eintrocknen annehmen. Der hierbei sich nun erst bildende ist der nachträgliche Farbstoff, z. B. bei den Gallustinten die Eisenverbindung der Gullussubstanz, welcher mit dem vorläufigen zusammen den Gesamtfarbstoff der Tinte repräsentiert, der die oben erwähnte endgültige Färbung bedingt.

Da bei den Tinten, welche nur Farbstoffe der 1. Gruppe enthalten, eine Veränderung auf dem Papier nicht eintritt, so fallen bei diesen vorläufige und endgültige Färbungen zusammen.

2. Übersicht nach dem Zwecke.

A. Tinten, deren Schriftzüge nicht vervielfältigt werden sollen:

I. Zum Schreiben auf Papier mit Schreibfeder.

a) Normaltinten (für Behörden):
   1. Klasse I, unvergängliche, von dokumentarischem Werte,
   2. Klasse II, vergängliche.

b) Gewöhnliche Tinten (zum allgemeinen Gebrauch):
   1. farbige Schreibtinten (sogen. bunte, Salon- etc. Tinten),
   2. Bronze- und Mineralfarbentinten,
   3. sympathetische Tinten.

II. Zum Zeichnen auf Papier und Linienanlegen mittels Zeichen- und Ausziehfeder: Zeichentinten oder sogen. Aussiehtuschen, farbig und schwarz.

III. Zum Schreiben und Zeichnen auf anderes Material als Papier mit Federn, Griffeln, Pinseln etc.
   1. Wäschezeichentinten oder Merktinten für Textilstoffe,
   2. Signiertinten für Holz, Metall, Leder etc.
   3. Ätztinten für Metall, Glas etc.

B. Tinten, deren Schriftzüge vervielfältigt werden sollen: Kopiertinten.

I. Abdruckkopiertinten oder direkt kopierfähige.
   a) Naßkopiertinten: Gallus-, Blauholz- und Teerfarbenkopiertinten.
   b) Trockenkopiertinten.

II. Umdruckkopiertinten oder indirekt kopierfähige.
a) Hektographentinten.
b) Autographie- und lithographische Tinten.

Die Zwischenglieder erschweren auch bei dieser Einteilung häufig die Einreihung in bestimmte Abteilungen. Zunächst ist zu berücksichtigen, daß ein scharfer Unterschied zwischen kopierfähigen und nicht kopierfähigen Tinten nicht überall ohne weiteres zu konstatieren ist. Die sog. Normalschreibtinten geben z. B. fast alle kurze Zeit nach dem Schreiben Kopien und die farbigen Schreibtinten meist noch länger. Die unter dem Namen „Schreib- und Kopiertinten" im Handel befindlichen Tinten sind unter die Kopiertinten zu rechnen, sobald sie noch am zweiten Tage nach der Schrift mindestens 1 deutliche Kopie geben, können aber, falls sie sonst den Normalien entsprechen, auch als Normalschreibtinten Verwendung finden.

Das Hauptmerkmal für die Tinten der Gruppe A besteht darin, daß sie Vorrat an Farbkörpern nur für die einmalige Originalschrift haben, nicht aber noch für eine hinreichend deutliche Kopie. Nimmt man entgegen ihrer Bestimmung eine Kopie von ihnen, so wird sowohl diese zu hell ausfallen, wie die zurückbleibenden Schriftzüge zu blaß erscheinen, weil es für beide zugleich an Farbstoff mangelt.

Tinten der Gruppe B, welche kopiert werden sollen, müssen hingegen Vorrat an Farbkörpern nicht bloß für das Original, sondern auch für die Kopien enthalten, also um so konzentrierter werden, je mehr Kopien sie liefern sollen. Die noch gegenwärtig vielfach in der Literatur vorkommende Angabe, daß die Kopiertinten sich von den Schreibtinten nur durch einen Mehrgehalt an hygroskopischen und klebrigen Stoffen, wie Zucker, Dextrin, Glyzerin, Gummi etc., unterscheiden, ist sonach unzutreffend.

Normaltinten.

Unter den Schreibtinten nehmen den ersten Platz die sog. „Normaltinten" ein: das sind solche Tinten, welche den amtlichen Tintennormalien entsprechen und daher zur Lieferung für Behörden geeignet sind.

Für Preußen und die dem deutschen Reiche unterstellten Behörden sind unter dem 1. August 1888 ***„Grundsätze für amtliche Tintenprüfung"*** erlassen worden, deren wesentliche Teile folgendermaßen lauten:

Klassifizierung der Tinten.

Klasse I. Eisengallustinte, eine nach dem Trocknen schwarze Schriftzüge liefernde Flüssigkeit, welche mindestens 30 g Gerb- und Gallussäure, die lediglich Galläpfeln entstammt, und 4 g metallisches Eisen im Liter enthält.

Klasse II. Tinte, welche schwarze Schriftzüge liefert, die nach achttägigem Trocknen durch Alkohol und Wasser nicht ausgezogen werden können. Jede Tinte muß leicht fließen und darf selbst unmittelbar nach dem Trocknen nicht klebrig sein.

Verwendungsart der Tinten.

Klasse I, Eisengallustinte, findet bei Schriften auf Papier Verwendung, welches nach der Stoffklasse I nur aus Hadern besteht und nicht mehr als 2 Proz. Asche gibt, oder nach Stoffklasse II aus Hadern mit Zusatz von Zellulose, Esparto, Strohstoff besteht, aber frei von Holzschliff ist und nicht mehr als 5 Proz. Asche gibt.

Klasse II findet bei Schriften auf Papier Verwendung, welches nach Stoffklasse III oder IV beliebige Stoffzusammensetzung enthält. Eine dieser beiden Tintenklassen findet für alle amtlichen Schriftstücke Anwendung, welche nicht durch Umdruck vervielfältigt werden sollen.

Vorschriften bei Ausschreibungen.

Bei Ausschreibungen von Tintenlieferungen wird außer der Klasse auch noch der Flüssigkeitsgrad und der Farbenton, welchen die Tinte beim Ausfließen aus der Feder haben soll, der aber stets nach dem Trocknen in tiefes Schwarz übergehen muß, vorgeschrieben.

Der Regel nach wird auch vorzuschreiben sein, daß nur frisch bereitete Tinte geliefert werden darf und daß deshalb die Ablieferung größerer Mengen in einzelnen Posten erfolgen muß, welche auf höchstens je ein Vierteljahr berechnet sind."

Diese preußischen Tintennormalien bedürfen jedoch noch mehrfach der Erweiterung und Ergänzung. Die eingehende Begründung dieser Anschauung findet sich in einer von Dr. Neumann und mir 1890 veröffentlichten Schrift „Die Eisengallustinten. Grundlagen zu ihrer Beurteilung" (Dresden, v. Zahn & Jaensch), in welcher auch die im zweiten Abschnitte mitzuteilende Prüfungsmethode beschrieben wird.

Die Anforderungen, welche man an eine Normaltinte zu stellen hat, sind nach dieser Schrift folgende: die Tinte muß

1. eine klare, filtrierbare Lösung, keine Suspension darstellen,
2. leichtflüssig sein und längere Zeit bleiben, d. h. leicht, aber nicht übermäßig aus der Feder fließen, weder stocken, noch auf dem Papiere breitlaufen, auch von dem letzteren, sofern es richtig geleimt ist, sofort willig und glatt aufgenommen werden,
3. längere Haltbarkeit im Glase, d. h. im Tintenfasse, besitzen,

a) nur langsam geringen Satz — vorausgesetzt, daß ein solcher nicht etwa durch Staub oder andere Fremdkörper verursacht wird —,

b) auf der Oberfläche keine hautartigen Ausscheidungen, keinen Wandbeschlag und nie Schimmel bilden,

4. an einer guten Feder nur geringen, lackartig glatten, nicht aber locker krustenartigen Ansatz erzeugen,
5. nicht zu sauer sein, sodaß eine gute Feder vorschnell unbrauchbar wird,
6. keinen stark hervortretenden Geruch besitzen,
7. auf gutem Papier nicht durchschlagen und
8. Schriftzüge liefern, welche nach dem Trocknen nicht klebrig sind.

Den vorstehenden 8 Anforderungen sollen auch in der Hauptsache die farbigen Tinten entsprechen.

Bei einer Normaltinte Klasse II ist außerdem zu beanspruchen, daß sie

9. Schriftzüge liefert, welche nach achttägigem Trocknen intensiv dunkel gefärbt sind und weder durch Wasser, noch Alkohol — selbst bei tagelanger Behandlung damit — derartig entfernt werden können, daß sie unleserlich werden.

Diese Tinten der Klasse II können beliebige Zusammensetzung haben, wenn sie nur allen 9 Anforderungen entsprechen.

Die Normaltinten Klasse I müssen hingegen grundsätzlich Eisengallustinten sein, welche außer allen Eigenschaften 1—9 noch

10. mindestens 6 g Eisen im Liter enthalten und
11. einen genügenden Gallusgehalt besitzen, d. h. Schriftzüge liefern, welche nach dem Trocknen innerhalb 8 Tagen eine tiefschwarze Farbe annehmen und dann, selbst nach mehrtägiger Behandlung mit Wasser und Alkohol, noch einen bestimmten Grad von Schwärze behalten.

Die Gründe für die vorstehenden 11 Forderungen sind eingehend in der Schrift über Eisengallustinten dargelegt worden, auf welche hier verwiesen sei. An dieser Stelle soll nur kurz die Fassung der Anforderung 11, speziell der darin vorkommende Ausdruck „Gallusgehalt", erläutert werden.

Die ***jetzigen Eisengallustinten*** enthalten dreierlei Art von Bestandteilen in klarer, filtrierbarer, wässeriger Lösung, nicht in Suspension:

1. vorläufigen Farbstoff, meist Teerfarbstoff oder Indigo, der nur eine vorübergehende Rolle spielt, d. h. nur so lange sichtbar ist, als die Tinte noch flüssig und die Schriftzüge ganz frisch sind, beim

Nachdunkeln auf dem Papiere aber bald verdeckt wird von dem hierbei sich bildenden nachträglichen Farbstoff;

2. Gallussubstanz und Eisensalz, welche in der Tinte unvereinigt nebeneinander bestehen und durch die Bestandteile des Papieres und unter dem Einflusse der Luft die schwarze, unlösliche und lichtbeständige Eisengallusverbindung, den nachträglichen Farbstoff, bilden, welcher der Tinte ihren dokumentarischen Wert verleiht;

3. Zusätze, wie Gummi, sauerreagierende Körper etc., welche die vorzeitige Bildung der unlöslichen Eisengallusverbindung in der flüssigen Tinte verhindern und die Leichtflüssigkeit fördern sollen.

Die unter 2 und 3 genannten Stoffe bilden zusammen eine nur schwach gefärbte wässerige Lösung, die sog. „Muttertinte", auch „Tintenkörper" genannt, welche so blaß aus der Feder fließt, daß sie zum Schreiben noch nicht tauglich ist. Durch Zusatz von Teerfarbstoffen u. s. w. erhält sie erst eine hinreichend intensive vorläufige Färbung. Nach dem Tone der letzteren richtet sich in der Regel die Bezeichnung der Tinte: Blaugrün aus der Feder fließende Gallustinten werden jetzt allgemein „Alizarintinte" genannt; blaufließende „Deutsche Reichstinte", „Anthracentinte", „Aleppotinte" etc., schwarzfließende „Schwarze Gallustinte" etc.

Alle diese vorläufigen Färbungen werden aber nach dem Eintrocknen der Schriftzüge bei deren Nachdunkeln durch die nun erst erfolgende Bildung der schwarzen Eisengallusverbindung immer dunkler und, die richtige Zusammensetzung der Tinte vorausgesetzt, schließlich schwarz.

Die chemische Ursache dieses Nachdunkelns der Eisengallustinten ist in dem mehrerwähnten Buche über Eisengallustinten einer eingehenden Besprechung unterzogen und an der Hand von Versuchen gezeigt, daß die entstehende Dunkelfärbung auf dem Phenolcharakter des Tannins und der Gallussäure beruht. Stickstoffreie phenolartige Körper liefern mit Eisensalz auf Papier fixierbare, kräftige Färbungen, wenn sie entweder zwei freie Hydroxylgruppen in Orthostellung oder eine freie Hydroxyl- und eine Karboxylgruppe, ebenfalls in Orthostellung zu einander, enthalten.

Die Schriftzüge einer guten Eisengallustinte sollen nun gegen Luft, Licht, sowie nach dem Eintrocknen und völliger Entwicklung auch gegen Wasser durchaus widerstandsfähig sein. Es zeigte sich jedoch, daß die Färbungen derjenigen Phenole, welche nur 2 freie Hydroxyle in Orthostellung oder ein Hydroxyl und ein Karboxyl in Orthostellung besitzen, nicht genügend wasserbeständig sind. Eine hinreichende Widerstandsfähigkeit gegen Licht, Luft und Wasser wohnt vielmehr nur den Färbungen derjenigen Phenole inne, welche drei freie benachbarte Phenolhydroxyle enthalten. Allerdings dürfen neben diesen nicht noch störende

Atomgruppen, wie z. B. die Nitrogruppe, vorhanden sein, so daß man zu dem Schlusse kommt: Drei freie Phenolhydroxyle in Orthostellung kennzeichnen die für Gallussäure und Tannin charakteristische tinktogene Atomgruppierung. Daß der Wasserstoff des Phenolhydroxyls der Träger der Reaktion ist, zeigt sich daran, daß die Fähigkeit eines Phenols, mit Eisensalzen fixierbare und beständige Färbungen zu liefern, wieder aufgehoben wird, wenn man diesen Wasserstoff durch Radikale ersetzt.

Die Wasserstoffe des Benzolkerns nehmen an der Reaktion direkt nicht teil, da diese auch dann noch eintritt, wenn jene ganz oder teilweise substituiert werden. Hingegen übt eine solche Substitution auf die Nuance der Färbung einen bedeutenden Einfluß aus: Je saurer der Substituent und je mehr Wasserstoffe durch einen solchen ersetzt werden, um so heller wird die Färbung.

Das Karboxyl der Gallussäure wirkt nicht tinktogen, da ihre Ester noch intensiver anfärben, als die freie Gallussäure selbst. Alle Körper, welche die gleiche tinktogene Atomgruppierung wie Gallussäure und Tannin — drei freie Phenolhydroxyle in Orthostellung — besitzen, werden als „Gallussubstanzen", der Gehalt einer Tinte an solchen Körpern als „Gallusgehalt" bezeichnet. Außer Gallussäure und Tannin sind zu diesen Gallussubstanzen: Pyrogallol und alle diejenigen seiner Derivate, in welchen der Wasserstoff der 3 Phenolhydroxyle nicht substituiert ist, z. B. Mono-, Di- und Tribrompyrogallol, Pyrogallolsulfonsäure, Pyrogallolkarbonsäure, Gallussäure-Ester, Mono- und Dibromgallussäure und ihre Ester, Hämatoxylin etc. zu rechnen. Wird die Intensität der Färbungen, welche die Gallussubstanzen mit Eisensalzen liefern, verglichen, so ergibt sich, daß diejenige des Tannins zu der hellsten gehört, diejenige der Gallussäure und ihre Ester, sowie des Hämatoxylins indessen weit dunkler sind. Eine Tinte, welche neben 4 g Eisen noch 30 g Gerbsäure enthält, gibt keine schwarzen, sondern nur graue Schriftzüge.

Weitere Versuche zeigten dann, daß die Färbungen der Eisengallusverbindungen um so lichtbeständiger sind, je dunkler sie sind, was gerade für die Beurteilung des dokumentarischen Wertes einer Tinte von größter Bedeutung ist.

Das Tannin darf demnach gar nicht als diejenige Substanz betrachtet werden, welche vor allen anderen befähigt wäre, Tinten von dokumentarischem Werte zu liefern; andere Substanzen — nicht bloß Gallussäure — sind hierzu weit besser geeignet.

Diese hier nur flüchtig skizzierten Tatsachen sind der Grund, an Stelle der Forderung von 30 g Gerb- und Gallussäure aus Galläpfeln die Anforderung 11 zu setzen.

Hierzu kommt, daß man nicht in der Lage ist, unbedingt festzustellen, ob jene Forderung von 30 g Galläpfel-, Gerb- und Gallussäure, die lediglich Galläpfeln entstammt, auch wirklich erfüllt ist.

Ist der Eisen- und Gallusgehalt in einer Eisengallustinte hinreichend groß und sind gleichzeitig solche anderen Substanzen, welche, wie z. B. Mineralsäuren, der Vereinigung von Eisen- und Gallussubstanz entgegenwirken, nur in eben hinreichenden geringen Mengen vorhanden, so wird die Tinte dokumentarischen Wert besitzen.

Ob das der Fall ist, erfährt man durch einen sachgemäßen Vergleich mit einer selbstbereiteten Tinte von notorisch hinreichendem Gehalt an Gallussubstanz, abgesehen von der Eisenbestimmung. Hierauf gründet sich die im folgenden Abschnitte zu beschreibende Prüfungsmethode.

II. Prüfung.

1. Qualitative Untersuchung.

Die Seite 763—765 gegebene Übersicht nach der Beschaffenheit bietet zunächst einige Anhaltspunkte für Feststellung der Hauptbestandteile einer Tinte.

Die spezielle Untersuchung wird häufig sehr erschwert durch die große Zahl der zur Verwendung kommenden Farbstoffe und anderer Körper, sowie durch die oft geradezu unglaublichen Kombinationen der verschiedensten Substanzen. Dazu kommt der weitere Umstand, daß in vielen Fällen durch Wehselwirkung der einzelnen Bestandteile neue, oft unbekannte Körper entstehen, deren Identifizierung schwer ist und deren Reaktionen den Nachweis der übrigen intakt gebliebenen Bestandteile unsicher machen.

Nach allgemeinen analytischen Grundsätzen lassen sich in der Regel die Bronze-, Signier-, Ätz- und sympathetischen Tinten, meist auch die Wäschezeichen- und Autographietinten untersuchen. Die Anwesenheit organischer Bestandteile, namentlich die gleichzeitige von Pflanzenextrakten neben künstlichen organischen Farbstoffen, gestaltet die Untersuchung schwieriger.

In diesen Fällen, wie auch bei den übrigen Tinten, wenn die später anzuführenden diagnostischen Reaktionen nicht genügende Klarheit schaffen, liegt es nahe, derartige Bestandteile durch Ausschütteln mit Äther, Chloroform, Benzin etc. zu isolieren. Es sind zuweilen auf diese Weise günstige Resultate erzielt worden, zumal u. a. in solchen Fällen, in denen eine Farbstoffbase vorher durch Alkalien freigemacht werden konnte.

Zu empfehlen ist es, bei allen Tintenuntersuchungen die Färbungen, welche die Tinte auf Papier hervorbringt, als Versuchsmaterial zur An-

stellung von diagnostischen Reaktionen zu benutzen und sich hierbei der im folgenden beschriebenen Streifenmethode zu bedienen.

Streifenmethode.

Bringt man die Tinte mittels der Schreibfeder auf Papier, so sind die entstandenen Schriftzüge in der Regel so schmal und ungleich, daß sie nur ungenügendes Versuchsmaterial darbieten. Auch mit der Reißfeder gezogene Linien sind nicht breit genug. Zudem greift in den meisten Fällen die Tinte den Stahl der Schreib- und Reißfeder an. Hierbei kommt nicht allein Eisen in die Tinte, sondern letztere wird auch noch einer Reduktion ausgesetzt, die häufig deutlich sichtbare Veränderungen hervorruft.

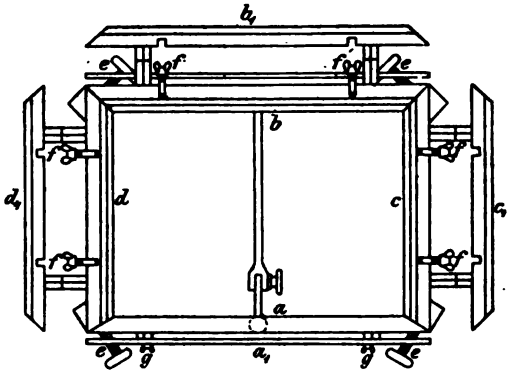
Zu dem Zweck ist die in der Schrift über Eisengallustinten beschriebene „Streifen"-Methode, die sich als durchaus brauchbar erwiesen hat, sehr zu empfehlen. Es wird ein Stück besten weißen Schreibpapieres (Papierklasse 1, Stoffklasse 1, Normalformat 1) in einen eisernen Rahmen gespannt, der unter 45° geneigt aufgestellt ist.

Der Rahmen ist in Fig. 106 und 107 abgebildet. Er besteht aus vier Seitenteilen *a*, *b*, *c*, *d*, welche durch Schrauben *e* so miteinander verbunden sind, daß sie voneinander entfernt und wieder gegeneinander bis zur Berührung genähert werden können. Auf die unteren Seitenteile *b*, *c d* passen die zugehörigen oberen b_1, c_1, d_1, welche auf erstere vermittelst der Flügelschrauben *f* fest aufgepreßt werden können. Der zu *a* gehörige Teil a_1 wird an ersteres durch die Schrauben *g* nicht von oben, sondern von außen angepreßt. Auf den Teilen *b*, *c* und *d* sind Hohlkehlen angebracht, in welche Stäbe auf der unteren Seite von b_1, c_1 und d_1 eingreifen. Soll der Bogen eingespannt werden, so wird zunächst der Rahmen durch Anziehen der Schrauben *e* fest geschlossen, dann wird der Bogen mit seiner unteren Kante zwischen *a* und a_1 eingespannt, nach oben umgelegt, wobei jede Faltenbildung sorgfältig zu vermeiden ist, und durch Aufpressen der Teile b_1, c_1 und d_1 festgeklemmt. Darauf erweitert man den ganzen Rahmen durch Aufdrehen der Schrauben *e*, bis das Papier straff und glatt gespannt ist wie ein Trommelfell.

Nun pipettiert man mit Hilfe eines mit Marke versehenen Glasröhrchens eine bestimmte Menge Tinte heraus, setzt das Glasröhrchen auf das Papier auf, so daß es sich in senkrechter Lage befindet, und läßt durch Lüften des Fingers, welcher das obere Ende des Glasröhrchens verschloß, die Tinte auf dem Papier herunterfließen. Damit das Glasröhrchen in allen Fällen bequem und sicher unter demselben Winkel aufgesetzt werden kann, trägt die an dem Seitenteile *b* angebrachte Leitschiene *h* (Fig. 107) ein Gestell *i*, das auf derselben hin

und her geschoben werden kann. Indem man das Glasröhrchen in die Rinne dieses Gestelles legt, kann man es leicht in allen Fällen in dieselbe Lage (unter 45° zur Papierfläche) bringen. Die überschüssige, auf dem Papiere herunterrinnende und von diesem nicht aufgenommene Tinte sammelt sich in einer an a_1 angebrachten Rinne.

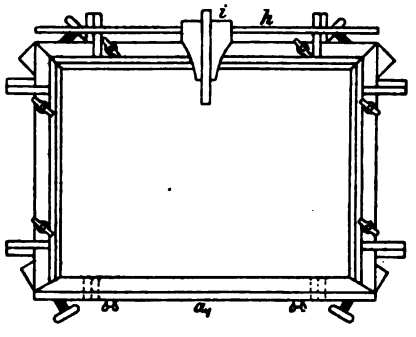
Fig. 106.



Derartige Rahmen liefert das mechanische Institut von Oskar Leuner an der technischen Hochschule zu Dresden.

Das Glasröhrchen hat eine lichte Weite von ca. 3,5 mm und eine Länge von 250 mm. Die Marke ist 62 mm vom unteren Ende entfernt,

Fig. 107.



so daß die herauspipettierte Tinte ca. 0,6 g wiegt. Das untere Ende bleibt zweckmäßiger Weise scharfkantig, weil dadurch die Tinte nicht abtropft, während das obere, mit dem Finger zu verschließende, an den Rändern rund geschmolzen wird.

Saugt man die Tinte in diesem Röhrchen bis zur Marke an, und läßt sie dann auf dem Papier heruntergleiten, so entsteht ein ca. 6 mm breiter und 270 mm langer Streifen. Hierbei hat man zu beachten, daß keine Luftblasen auftreten, was indes bei einiger Übung leicht vermieden werden kann. In der Regel platzen sie sofort beim Berühren mit einem spitzen Gegenstand. Wenn eine Luftblase auf dem Streifen hängen bleibt, so entsteht beim Eintrocknen an ihrer Stelle ein Fleck, der natürlich zu falschen Ergebnissen führen würde.

Hat man so mit den betr. Tinten die gewünschte Anzahl Streifen dargestellt, so läßt man den Rahmen mit dem Papierbogen so lange in derselben Lage, bis die Tinte auf den Streifen vollkommen getrocknet ist.

Bei diesem Verfahren gleitet über das Papier bedeutend mehr Tinte herab, als darauf haften bleiben kann. Man sieht, daß auf dem eben fertig gebildeten, noch feuchten Streifen die Flüssigkeit beständig herunterrinnt, bis ein Gleichgewichtszustand zwischen der Neigung der Tinte, die schiefe Ebene herunterzufließen, und ihrer Adhäsion am Papiere eingetreten ist.

Die Breite des Streifens und die Menge der darauf haftenden Tinte hängen vom Flüssigkeitsgrade und der Adhäsion der Tinte am Papier ab. Da nun alle Tinten denselben Zweck haben, so sind die beiden ebengenannten Eigenschaften bei allen ziemlich gleich groß, genau gleich selbstverständlich aber nicht. Es ergab sich, daß die Streifen bei den Gallustinten um so schmäler waren, je größer die Kopierfähigkeit der Tinte war. Wenngleich auch diese Ungleichheit durchgehend gering war, so mußte sie dennoch eine Fehlerquelle für die Methode sein. Der Fehler wird ausgeglichen, wenn die Tinten vor Herstellung der Streifen gleichmäßig mit destilliertem Wasser verdünnt werden; dadurch wird jene Ungleichheit entweder völlig ausgeschlossen oder doch so verringert, daß sie vernachlässigt werden kann. Weitere Gründe für das Verdünnen werden noch später angeführt.

Bei dieser Methode ist die Menge Tinte, welche den Streifen bedeckt, längs desselben nicht konstant; sie ist oben (am Anfang) am geringsten und nimmt nach unten zu. Da sich indessen ein Streifen genau unter denselben Bedingungen bildet wie der andere, so ist diese Zunahme bei allen Tinten in derselben Richtung hin gleich groß. Alle diejenigen Teile verschiedener Streifen, welche von den Anfängen derselben gleich weit entfernt sind, auf denen sich also die Tinte während des Heruntergleitens sozusagen in derselben Phase befand, können daher hinsichtlich der Intensität der Färbung miteinander verglichen werden.

Bei dem in Rede stehenden Apparat, welcher zur Aufnahme eines Papierbogens vom Normalformat I eingerichtet ist, können bequem

34 Streifen, deren Mittellinien um je 1 cm entfernt sind, angebracht werden. Sollte man Ursache zu der Vermutung haben, daß das Papier auf dem Bogen nicht durchaus gleichmäßig sei hinsichtlich der Leimung, Festigkeit etc., was natürlich von Einfluß auf die Beschaffenheit des Streifens sein muß, so kann man mehrere miteinander zu vergleichende Tinten wiederholt abwechselnd nebeneinander herunterfließen lassen und so etwaige Unregelmäßigkeiten sofort entdecken. Ein solcher Papierspannrahmen ist bei der später zu beschreibenden Methode zur Prüfung der Normaltinten Klasse I auf genügendes Nachdunkeln unerläßlich. Bei den qualitativen Vorprüfungen hingegen, besonders bei Ausführung der im folgenden zu beschreibenden diagnostischen Reaktionen, genügt es in den meisten Fällen, daß man das Papier einfach mittels Zwecken auf ein Stück Brett anheftet, welches unter 45° geneigt aufgestellt ist. Das Pipettierröhrchen mit der Tinte wird dann nur frei mit der Hand gehalten und so die Streifen hervorgebracht.

Freilich fallen letztere nicht so gleichmäßig aus, wie auf dem Spannrahmen, weil das Papier infolge der gebildeten nassen Streifen leicht wellig wird und sich verzieht, was bei dem Rahmen vermieden wird.

Diagnostische Reaktionen.

Zunächst sind die Tinten auf Fließpapier zu bringen, das bekanntlich eine teilweise Entmischung hervorruft. Da das gewöhnliche Filtrierpapier zu dem Zwecke zu dünn ist, so wird mit Vorteil ein starkes, mit der Bezeichnug A_2 TE von L. A. Enzinger in Worms a/Rh. verwendet. Am besten verdünnt man die Tinten vorher, Schreibtinten mit dem gleichen, Kopiertinten mit dem doppelten oder dreifachen Volumen destillierten Wassers. Man läßt nun von der Tinte sowohl einen Tropfen auf ein horizontal liegendes Stück des Papieres fallen und aufsaugen, als auch nach der Streifenmethode ein mittels Glasröhrchens herauspipettiertes Quantum auf einem anderen Stück, das auf einer schiefen Ebene aus Holz aufgezweckt ist, herunterrinnen. Sehr zu empfehlen ist ferner das bekannte Eintauchen senkrecht hängender Streifen aus gewöhnlichem Filtrierpapier in die betr. Tinte derart, daß nur das untere Ende des Streifens in die Tinte kommt. Letztere steigt dann im Streifen in die Höhe und zwar die einzelnen Bestandteile je nach ihrem Diffussionsvermögen. Es ist ratsam, nicht so lange zu warten, bis das Steigen aufgehört hat, weil dann die Unterschiede wieder geringer werden, besonders wenn die Tinte mehr als einen festen Bestandteil gelöst enthält.

In allen drei Fällen findet mehr oder minder deutliche Entmischung statt, die sich durch charakteristisch gefärbte Zonen kenntlich macht. Durch Betupfen mit geeigneten Reagentien werden in der Regel Flecke

hervorgebracht, deren Färbung Aufschluß über die Natur des betr. Bestandteiles gibt.

Bei den Eisengallustinten ist die äußerste Zone nach dem Trocknen meist hellrostfarbig von basischem Eisenoxydsalz, das beim Betupfen mit Lösungen von Natriumbisulfat und Ferrocyankalium die Berlinerblau-Reaktion gibt.

Bei den Tinten, welche die Auszüge von chinesischen und kleinasiatischen Galläpfeln, den Knoppern, Dividivi, Valonea, Eichenholz, Kastanienholz und Kampecheholz als Gallussubstanz enthalten, ist nach 1—2 Tagen die äußere Zone entweder rein hellrostfarben oder mit einem Stich in die Färbung des in der Tinte enthaltenen vorläufigen Farbstoffes. Die innere Zone ist blauschwarz, und zwar bei den Galläpfeln und Dividivi mit charakteristischen Linien gerändert, die bei Gerb- und Farbhölzern fehlen.

Nur bei Sumach, und besonders bei den Myrobalanen geht die schwarze Färbung der Eisengallusverbindung bis in die äußerste Zone, so daß letztere dunkelgrau erscheint. Bei den Myrobalanen ist zwischen äußerer und innerer Zone eine blauschwarze Linie, an welche sich nach innen erst ein helles graues Band anschließt, das nach der Mitte zu schließlich schwarz wird. Beim Sumach fehlt sowohl die scharfe schwarze Linie als auch das helle Zwischenband, und die gleichmäßig blauschwarze innere Zone stößt direkt an die gelblichgrüne äußere. Bei den Chromblauholzschreibtinten und den Blauholzkopiertinten fehlt die äußere Zone entweder völlig, oder bei den letzteren ist sie ganz hellgrau und gibt keine Eisenreaktion. Dagegen zeigen alle Blauholztinten die charakteristische Rotfärbung, welche Schwefelsäure oder Natriumbisulfatlösung hervorbringt.

Des weiteren empfiehlt sich die Anwendung der Streifenmethode auf Schreibpapier, wie sie im vorigen Abschnitt beschrieben ist. Zunächst kann man an diesen Streifen — besonders wenn die vorläufige Färbung der Tinte hell ist — die Eisengallustinten am Nachdunkeln erkennen. Ferner lassen sich durch Betupfen mit verdünnten Lösungen geeigneter Reagentien farbige oder auch farblose Stellen hervorrufen, deren Aussehen einen Schluß auf die Natur der in der Tinte enthaltenen Stoffe gestattet.

Eine vollständige Übersicht über diese Reaktionen hier zu geben, ist bei der großen Anzahl der zur Tintenfabrikation gegenwärtig verwendeten Farbstoffe und sonstigen Bestandteile nicht möglich. Für Diagnostizierung der Farbstoffe bieten ausgezeichnete Anhaltepunkte die bekannten Werke von Schultz, Julius, Lehne, Möhlau, Hummel-Knecht, Kertesz etc. (Vergl. auch den Abschnitt „Farbstoffe“ am Schluß dieses Bandes.)

Zu den folgenden Beispielen von diagnostischen Reaktionen sind eine Anzahl von Tinten ausgewählt, die als besonders charakteristisch erscheinen, deren Zusammensetzung aus der Fachliteratur bekannt ist und die ihrer Beschaffenheit nach der durchschnittlichen Güte der betr. Tintensorten des Handels nahekommen. Es sei hier bemerkt, daß diese Tinten durchaus nicht für die besten ihrer Art anzusehen sind. Die Beispiele sind gewählt, weil die Zasammensetzung der Handelstinten aus naheliegenden Gründen nicht mitgeteilt werden kann. Für den Versuch werden alle Tinten mit dem gleichen Volumen destillierten Wassers verdünnt und dann mittels der Streifenmethode auf Schreibpapier in ca. 2 cm voneinander entfernten Streifen herunterfließen gelassen. Nach mindestens eintägigem Trocknen in möglichst reiner Luft bringt man mittels Glasstab einen Tropfen der Reagenslösung auf die Streifen gleichweit vom Anfang derart, daß der Tropfen halb auf den Streifen, halb auf das weiße Papier kommt, und beobachtet die eventuell sofort eintretende Farbenveränderung und endlich diejenige, welche der eingetrocknete Fleck nach 24 Stunden angenommen hat.

Nach der Art ihrer vorläufigen Färbung sind die als Beispiele herangezogenen Tinten in 5 Gruppen geordnet, und zwar in blau, grün, rot, violett, braun und schwarz aus der Feder fließende. Von den Reagenslösungen enthält Natronlauge 2,5 Proz. Na OH, Oxalsäurelösung 1,5 Proz. kryst. Säure, die übrigen sämtlich 5 Proz. vom Reagens, Zinnchlorür, außerdem noch 5 Proz. HCl.

I. Gruppe: blau fließende Tinten.

1. Tinte enthält: lösliches Berlinerblau aus 30‰ Blutlaugensalz
2. - - 1‰ Indigosulfosaures Natron
3. - - 12‰ Bayrischblau DSF
4. - - 5‰ Methylenblau

bleiben dauernd blau, dunkeln also nicht nach.

5. - ist eine blaufließende Eisengallustinte und zwar der später zu beschreibende Typus für Eisengallustinten mit blauer vorläufiger Färbung; dunkelt nach und wird schließlich schwarz, wodurch sie sich schon als Eisengallustinte kenntlich macht.

Aussehen der betupften Stellen:

Tinte Nr. 1—5.

Reagens		1.	2.	3.	4.	5.
Natronlauge	sofort	weiß	gelb	braun	violett	braun
	nach 1 Tag	weiß mit gelbem Rand	weiß mit gelbem Rand	weiß mit gelbem Rand	grünblau mit grünem Rand	dgl.
Schwefelsäure	sofort	unverändert	unverändert	dunklerblau	hellerblau	hellerblau
	nach 1 Tag	dunklerblau	weiß	dgl.	weiß mit grünem Rand	graublau
Oxalsäure	sofort	unverändert	unverändert	dunklerblau	hellerblau	hellerblau
	nach 1 Tag	dunklerblau	weiß	dgl.	dgl.	dgl.
Soda	sofort	weiß	hellerblau	schwarzblau	hellblau	bräunlichblau
	nach 1 Tag	dgl.	hellblaugrau	hellgelb mit grünem Rand	grünblau	braun
Natriumbisulfat	sofort	unverändert	unverändert	dunklerblau	hellerblau	hellblau
	nach 1 Tag	dunklerblau	weiß	dgl.	dgl.	dgl.
Natriumsulfit	sofort	violettblau	hellerblau	weiß	hellerblau	rötlichgrau
	nach 1 Tag	weiß	weiß	dgl.	hellblau	braun
Kaliumoxalat	sofort	hellgrau	unverändert	unverändert	hellerblau	unverändert
	nach 1 Tag	weiß	hellblaugrau	hellblaugrün	hellblau	braun
Zinnchlorür mit Salzsäure	sofort	unverändert	weiß	unverändert	weiß	hellblau
	nach 1 Tag	dgl.	dgl.	dunklerblau	dgl.	graublau mit grünem Rand

II. Gruppe: grün fließende Tinten.

6. Tinte enthält 12‰ Säuregrün } bleiben dauernd
7. - - 2‰ Malachitgrün } grün.
8. - ist grünfließender Typus für Eisengallustinten; wird schwarz.

Tinte Nr. 6—8.

Reagens		6.	7.	8.
Ammoniak	sofort	weiß	hellgrün	grünlichbraun
	nach 1 Tag	hellgrün	dgl.	dgl.
Natronlauge	sofort	weiß	hellgrün	braun
	nach 1 Tag	weiß mit gelbem Rand	weiß mit gelbem Rand	dgl.
Soda	sofort	hellergrün	hellergrün	bräunlichgrün
	nach 1 Tag	weiß	hellgrün	braun
Natrium-sulfit	sofort	weiß	hellgrün	graugrün
	nach 1 Tag	dgl.	blaßgrün	braun
Borax	sofort	hellgrün	unverändert	graubraun
	nach 1 Tag	weiß	hellergrün	braun
Salpetersäure	sofort	hellgrün	hellgelbgrün	hellblaugrün
	nach 1 Tag	weiß mit grauem Rand	weiß mit graugrünem Rande	graublau
Schwefelsäure	sofort	hellgrün	hellgelbgrün	hellblaugrün
	nach 1 Tag	weiß	weiß mit gelbem Rand	graublau

III. Gruppe: rot fließende Tinten.

9. Tinte enthält 5‰ Nakarat S
10. - - 2‰ Fuchsin F
11. - - 15‰ Eosin A
12. - - 16,5‰ Karmin + 7‰ NH_3 } bleiben dauernd rot.
13. - ist rotfließender Typus für Eisengallustinten; wird schwarz.

Tinte Nr. 9—13.

Reagens		9.	10.	11.	12.	13.
Natronlauge	sofort	gelbgrau	hellrot	gelbrot	rötlich-grau	graurot
	nach 1 Tag	weiß mit graurot. Rand	blaßrot	weiß mit orange-farb. Rand	weiß mit dunkel-rotem Rand	braun
Schwefelsäure	sofort	unver-ändert	hellgrau	hellgelb	unver-ändert	hellrot
	nach 1 Tag	graurot	weiß	dgl.	hellbraun-rot	dgl.
Öxalsäure	sofort	unver-ändert	unver-ändert	gelb	unver-ändert	hellrot
	nach 1 Tag	hellgrau-rot	hellblau-grau	dgl.	dgl.	dgl.
Soda	sofort	rötlich-grau	unver-ändert	gelbrot	rötlich-grau	braun
	nach 1 Tag	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
Natriumbisulfat	sofort	unver-ändert	rötlich-grau	gelb	unver-ändert	hellrot
	nach 1 Tag	hellrot	hellblau-grau	dgl.	dgl.	dgl.
Zinnchlorür mit Salzsäure	sofort	unver-ändert	weiß	hellgelb	unver-ändert	hellrot
	nach 1 Tag	hellgrau mit violettem Rand	weiß mit dunkel-grünem Rand	dgl.	dgl.	weiß mit hellrotem Rand

IV. Gruppe: violett und braun fließende Tinten.

14. Tinte enthält 3‰ Methylviolett — bleibt dauernd reinviolett,
15. - ist Chromblauholzschreibtinte, enthält 20‰ Blauholzextrakt, 3‰ Kaliumchromat und 20‰ Soda — fließt violettschwarz und wird grauschwarz.

16. Tinte ist Wolframtinte, enthält 45 ‰ Blauholzextrakt, 15,6 ‰ wolframsaures Natron, 4 ‰ Weinsäure und 0,3 ‰ Salizylsäure, fließt schwarzviolett und wird violettschwarz.
17. - ist Blauholzkopiertinte, enthält 80 ‰ Blauholzextrakt, 20 ‰ Tonerdesulfat, 5 ‰ Oxalsäure, 40 ‰ Ammonoxalat, 10 ‰ Traubenzucker, 5 ‰ Kaliumbichromat und 1,5 ‰ Salizylsäure — fließt braun und wird violettschwarz.
18. - enthält 25 ‰ Alizarin und 10 ‰ Ammoniak — fließt dunkelrot und wird braun.

Tinte Nr. 14—18.

Reagens		14.	15.	16.	17.	18.
Ammoniak	sofort	unverändert	unverändert	rötlichblau	blau	dunkelrot
	nach 1 Tag	hellviolett	dgl.	violettschwarz	violettschwarz	dgl.
Natronlauge	sofort	hellerviolett	hellgelb	grauviolett	braun mit blauem Rand	blau mit rot. Rand
	nach 1 Tag	hellgrau	hellgraugelb	hellgraugelb mit braunem Rand	hellgraugelb mit braunem Rand	hellbraun mit dunkl. Rand
Schwefelsäure	sofort	hellgrün	graurot	rotviolett	hellgelbrot	hellgelb
	nach 1 Tag	hellgelbgrau	hellgraurot mit dunkelrotem Rand	dunkelrot	gelbrot	dgl.
Natriumsulfit	sofort	hellerviolett	unverändert	hellgrau	hellgrauviolett	violett
	nach 1 Tag	dgl.	hellgrau	dgl.	hellgrau	dunkelrot
Borax	sofort	unverändert	unverändert	hellgrau	blau	rotbraun
	nach 1 Tag	hellerviolett	hellgrau	dgl.	hellviolettgrau	dunkelrot
Kupfervitriol	sofort	unverändert	unverändert	unverändert	dunkelgraublau	braun
	nach 1 Tag	violett	dgl.	blauschwarz	blauschwarz	dgl.
Zinnchlorür mit Salzsäure	sofort	hellgraublau	grauviolett	rotviolett	rotviolett	gelb
	nach 1 Tag	weiß mit grünem Rand	hellgraurot mit dunkelrotem Rand	dunkelrot	dunkelrot	dgl.

V. Gruppe: schwarzfließende Tinten.

19. Tinte enthält 12 ‰ Bayrischblau, 3 ‰ Säuregrün, 15 ‰ Kastanienbraun — fließt blauschwarz und wird grauschwarz.
20. - enthält 12,5 ‰ Nigrosin — fließt blauschwarz und wird grauschwarz.
21. - ist schwarzfließender Typus für Eisengallustinte — fließt blauschwarz und wird tiefschwarz.
22. - ist Vanadintinte, enthält 100 ‰ Tannin und 4 ‰ Ammonvanadat — fließt tiefschwarz und wird nach einigen Tagen graugrün.
23. - enthält 100 ‰ Ruß, 65 ‰ Schellack und 65 ‰ Borax — fließt tiefschwarz und bleibt tiefschwarz —.

Tinte No. 19—23.

Reagens		19.	20.	21.	22.	23.
Natronlauge	sofort	braunrot	hellgrau	braun	grünblau	unverändert
	nach 1 Tag	hellrotgrau mit dunkelrotem R.	dgl.	dgl.	hellgelbgrau	dgl.
Soda	sofort	grauviolett	violettgrau	braun	bläulichgrün	unverändert
	nach 1 Tag	graurot	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
Schwefelsäure	sofort	dunkelblau	grau	graublau	hellgrau	unverändert
	nach 1 Tag	dunkelblau mit violettem Rand	graublau	dgl.	hellgelbgrau	dgl.
Natriumsulfit	sofort	gelbrot	violettgrau	braunviolett	unverändert	unverändert
	nach 1 Tag	hellbraun	dgl.	braun	braun	dgl.
Zinnchlorür	sofort	dunkelblau	blaugrau	blaugrau	graugelb	unverändert
	nach 1 Tag	dgl.	dgl.	graublau	dgl.	dgl.

Gegen eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron ist von allen 23 Tinten nur die letzte beständig, deren Farbstoff aus Ruß besteht; alle anderen werden sofort gebleicht.

Unter den buntfarbigen Tinten sind die sogenannten Ausziehtuschen noch hervorzuheben, die nach dem Trocknen meist wasserfest sind. Es empfiehlt sich daher auch außer anderen Reaktionen das Betupfen der Streifen mit Wasser.

In vorstehenden Tabellen sind beispielsweise nur besonders charakteristische Reaktionen ausgewählt, da eine ausführliche Aufzählung zu weit führen würde. Es lassen sich selbstverständlich je nach den Verhältnissen noch viele andere Reagentien verwenden, die vielleicht oft bessere Dienste leisten.

2. Prüfung der Normaltinten.

A. Tinten der Klasse I oder Eisengallustinten.

Die Beurteilung der Eisengallustinten muß möglichst vielseitig sein, ohne darum dem Fabrikanten die Möglichkeit der Anwendung neuer Hilfsmittel und Präparate zu benehmen. Sie hat nicht allein Rücksicht zu nehmen auf den augenblicklichen Wert einer Tinte zu dokumentarischen Zwecken, sondern auch darauf, ob die fragliche Tinte ihren Wert auch während des Gebrauchs längere Zeit behält.

Dem Standpunkte unserer heutigen Kenntnis entsprechend werden diese Aufgaben erfüllt, wenn man die Tinte prüft auf

1. Schwarzwerden der Schriftzüge, das bedingt wird durch:
   a) den Eisengehalt,
   b) den Gehalt an Gallussubstanz und
   c) den Säuregehalt;
2. Haltbarkeit im Glase;
3. Leichtflüssigkeit;
4. Durchschlagkraft;
5. Nichtklebrigkeit der Schriftzüge nach dem Trocknen.

1. Prüfung auf Schwarzwerden oder Nachdunkeln der Schriftzüge.

Die Prüfung geschieht dadurch, daß man die fragliche Tinte mit einer selbstbereiteten Tinte von bekannter Zusammensetzung, dem sogen. „Typus für Eisengallustinten", hinsichtlich ihres Vermögens nachzudunkeln vergleicht.

Letzterer hat folgende Zusammensetzung:

23,4 g	Tannin, reinstes
7,7 g	Gallussäure
30,0 g	Eisenvitriol
10,0 g	Gummi arabicum
2,5 g	HCl entsprechende Salzsäure
1,0 g	Karbolsäure
1000,0 g.	

Die Bereitung dieses Typus geschieht in der Weise, daß man Tannin und Gallussäure in etwa bis 50° erwärmtem Wasser löst und dieser soweit als zulässig verdünnten Lösung dann die Gummilösung, die Salzsäure, die Eisenvitriollösung und die Karbolsäure zusetzt. Nachdem auf 1 l aufgefüllt und gut gemengt ist, läßt man mindestens 4 Tage an mäßig warmem Orte (10—15° C.) stehen und zieht darauf die klare Lösung von dem inzwischen gebildeten geringen Bodensatze ab. Dieser Bodensatz wird erstens dadurch hervorgerufen, daß das Tannin wohl nie absolut rein in den Handel kommt, sowie zweitens durch den Gummi, welcher, abgesehen von seinem Gehalte an fremden Beimengungen, infolge seines Kalkgehaltes mit Eisenvitriol Gips niederschlägt. Eine Fällung des Tannins durch die Salzsäure ist, wenn die Flüssigkeiten vorsichtig in möglichster Verdünnung gemischt werden, nicht zu befürchten. In den meisten Fällen wird die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nach 4 Tagen so klar sein, daß sie nicht filtriert zu werden braucht. Da durch die Untersuchungen v. Schröders nachgewiesen wurde, daß Filtrierpapier nicht unbedeutende Mengen Gerbsäure absorbiert, ist überhaupt die Anwendung eines solchen möglichst zu vermeiden. Läßt sie sich indessen nicht umgehen, so ist das „feinste weiße Filtrierpapier" von H. Trommsdorf in Erfurt zu empfehlen, da dieses nur sehr geringe Absorptionsfähigkeit für Gerbstoff besitzt.

Der so erhaltene Typus besitzt eine schwach bläulichgraue vorläufige Färbung und muß noch nachgefärbt werden, um als Vergleichsobjekt für eine zu prüfende käufliche Tinte dienen zu können. Es ist selbstverständlich, daß bei dem vorgeschlagenen Verfahren nur gleichartig und gleichkräftig gefärbte Tinten miteinander hinsichtlich ihres Vermögens, schwarz nachzudunkeln, verglichen werden können. Wollte man eine Tinte, welche mit blauer Farbe aus der Feder fließt, mit einer grüngefärbten vergleichen, so würde man ebenso leicht grobe Fehler begehen können, wie bei der Vergleichung einer hellen mit einer dunklen Tinte.

Deshalb muß der Typus jedesmal genau so wie die zu prüfende Tinte gefärbt werden!

Wenn dies auch für den ersten Augenblick zeitraubend und umständlich erscheint, so läßt sich dennoch der gewünschte Farbenton sehr

schnell und leicht bei einiger Übung erreichen, wenn man sich mehrere verschiedenartig und verschieden stark gefärbte Typen vorrätig hält und diese dann zur Erzeugung des gewünschten Farbentons miteinander mengt.

Die größte Sorgfalt erfordert die Beurteilung einer sogleich schwarz aus der Feder fließenden Eisengallustinte. Jedoch existiert eine solche, welche bei guter Schreibfähigkeit u. s. w. wirklich sofort derartig schwarz aus der Feder fließt, daß ein Nachdunkeln bei ihr nicht mehr bemerkbar wird, noch nicht. Die schwarze Färbung solcher Tinten wird erzielt durch Anwendung relativ großer Mengen verschiedener (meist Teer-) Farbstoffe; derselben wird jedoch bald eine Grenze gesetzt durch den schädlichen Einfluß, den diese auf die Leichtflüssigkeit der Tinte ausüben. Da aber zur Prüfung die Tinten erstens mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt (vergl. unten), also bedeutend heller miteinander verglichen werden, und man zweitens die mit ihnen erzeugten Streifen nach dem Trocknen mit Wasser und Spiritus behandelt, um alles löslich Gebliebene, auch Farbstoffe, zu entfernen, so lassen sich auch in diesem Falle die Farbintensitäten der dann noch unlöslich zurückgebliebenen Eisengallusverbindungen miteinander vergleichen.

Als Beispiele für die vorrätig zu haltenden gefärbten Typen mögen folgende Kompositionen dienen.

Die angewendeten Farben waren:

Blau = Bayrisch Blau DSF der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin,
Rot = Nakarat S derselben Fabrik,
Grün = Säure-Grün VBSPo von K. Oehler in Offenbach,
Braun = Kastanienbraun derselben Fabrik.

Beispielsweise erhält man einen mittelkräftig

	blau	grün	rot	schwarz fließenden Typus
durch	2,2 g	1,0 g	—	2,5 g Blau
	—	2,5 g	—	0,5 g Grün
	—	—	2,5	— Rot
	—	—	—	3,5 g Braun pro Liter.

Durch Vermehrung oder Verminderung dieser Farbstoffzusätze (letztere am schnellsten erreicht durch Mengen mit dem ungefärbten Typus), sowie durch Kombinieren dieser verschieden gefärbten Typen miteinander lassen sich in kurzer Zeit alle gewünschten Nuancen erzielen.

Es sei ausdrücklich betont, daß dieser Typus nicht etwa das Muster oder Ideal einer Eisengallustinte darstellen, sondern im Gegenteil quasi die unterste zulässige Grenze für die Güte einer Tinte der Klasse I bezeichnen soll.

In Bezug auf die beim Typus anzuwendende Menge Tannin sei bemerkt, daß nur derjenige Teil des reinsten käuflichen Tannins in Rechnung gezogen ist, welcher vom Hautpulver bei der bekannten Methode der Gerbstoffbestimmung absorbiert wird.

Bei Feststellung der Mengen von Tannin und Eisenvitriol ist von den Grundsätzen für amtliche Tintenprüfung ausgegangen, nur 6 g Eisen (= 30 g Eisenvitriol) statt 4 g gewählt und ein Teil des Tannins nach der Gleichung

$$C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2\,C_7H_6O_5$$

durch Gallussäure ersetzt, um hierdurch intensiveres Nachdunkeln zu erzielen. Mehr als 7,7 g Gallussäure pro Liter läßt sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht verwenden.

Zur Ausführung der Prüfung auf Nachdunkeln öffnet man die Flasche, welche die zu untersuchende Tinte enthält, vorsichtig, indem man jedes Schütteln vermeidet, pipettiert ca. 15 ccm Tinte heraus und verschließt die Flasche sofort wieder durch einen Kork zwar luftdicht, aber so lose, daß sie später wieder ohne jedes Schütteln entkorkt werden kann. Darauf läßt man die Tintenflasche drei Tage lang an einem etwa 15° warmen Orte ruhig stehen. Inzwischen bereitet man sich einen Typus von derselben Färbung wie die Tinte, indem man als Muster die herauspipettierten 15 ccm benutzt.

Hat man den gleichgefärbten Typus fertig, so wendet man die auf Seiten 772—775 beschriebene Streifenmethode an, indem man Tinte und Typus, sowohl unverdünnt als auch mit dem gleichen Volumen destillierten Wassers verdünnt, über das Papier herunterfließen läßt, und zwar in beiden Fällen drei- oder viermal abwechselnd nebeneinander. Der Rahmen mit dem Papier wird so lange in seiner Lage gelassen, bis die Flüssigkeit auf den Streifen vollkommen eingetrocknet ist, dann wird das Papier ausgespannt und an säure- und staubfreier Luft bei mittlerer Temperatur acht Tage lang in zerstreutem Tageslichte offen liegen gelassen. Die von der nicht verdünnten Tinte herrührenden Streifen werden dann noch speziell zur Beurteilung der Leichtflüssigkeit, Durchschlagkraft und Klebrigkeit verwandt, während die mit der verdünnten Tinte hervorgerufenen allein zur Prüfung des Nachdunkelns dienen. Wenn es sich nun nach Ablauf von acht Tagen zeigt, daß die verdünnte Tinte nicht so stark nachgedunkelt ist als der gleichfalls verdünnte Typus, so ist die Tinte als ungenügend zu bezeichnen, und wird die weitere Prüfung entbehrlich. Haben jedoch die Streifen der Tinte ebenso dunkle Färbung angenommen wie diejenige des Typus, so zerschneidet man den Bogen rechtwinklig zur Längsrichtung der Streifen in etwa 3 cm breite Bänder, taucht eines derselben in destilliertes Wasser, ein zweites in 85-proz. Alkohol, ein drittes in 50-proz. Alkohol und

läßt sie darin zwei Tage liegen. Dann werden die Bänder herausgenommen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und die Farbintensitäten der zurückgebliebenen Streifen von Tinte und Typus miteinander verglichen. Soll die Tinte genügend sein, so muß der ihr zugehörige Streifen auf allen drei Bändern noch ebenso dunkel sein wie der mit derselben Flüssigkeit behandelte des Typus.

Die Behandlung der Streifen mit Wasser und Alkohol bezweckt, alle nach dem Trocknen noch löslich gebliebenen Substanzen zu entfernen, so daß die auf dem Papier zurückbleibende Färbung ein Maß für den Gehalt der Tinte an eigentlichen Gallussubstanzen liefert. Denn es muß, wie schon früher hervorgehoben, unterschieden werden, ob das eingetretene Nachdunkeln wirklich nur von Substanzen hervorgerufen wurde, welche drei benachbarte freie Phenolhydroxyle enthalten, also eigentliche „Gallussubstanzen" sind, oder ob es etwa zum Teil oder ganz von jenen Ortho-Dioxy-Derivaten und Othooxykarbonsäuren herrührt, welche mit Eisensalzen ebenfalls fixierbare Färbungen liefern. Versuche ergaben, daß Brenzkatechin und Protokatechusäure zwar lichtbeständige, aber nicht völlig wasserbeständige Färbungen erzeugen, während diejenigen der Orthooxykarbonsäuren weder licht- noch wasserbeständig sind. Die Behandlung mit Wasser bietet daher ein Mittel dar, zwischen diesen beiden Klassen und jenen eigentlichen Gallussubstanzen mit drei freien benachbarten Phenolhydroxylen unterscheiden zu können. Gleichzeitig aber kann man sich aus der Widerstandsfähigkeit der Färbung gegen Wasser noch ein Urteil über den Gehalt der Tinte an freier Säure bilden. Je größer dieser und je stärker die Säure ist, desto langsamer dunkeln die Schriftzüge nach; und wir müssen, wie schon früher begründet, auch eine Tinte verwerfen, welche zwar an und für sich den genügenden Gehalt an Gallussubstanzen besitzt, daneben aber so sauer ist, daß sie nur zu schwach oder zu langsam nachdunkelt.

Die Prüfung der Tinte auf den Säuregehalt, soweit dieser von Einfluß auf ihren dokumentarischen Wert ist, wird gleichzeitig bei der im vorstehenden beschriebenen Prüfung auf Nachdunkeln erledigt.

Die Feststellung des Eisengehaltes erfolgt nach allgemein bekannten Methoden. Ergibt sich, daß derselbe zu gering ist, so können die übrigen Prüfungen, sofern sie nicht besonders gewünscht werden, wegfallen, da eine Tinte mit zu wenig Eisen an sich schon als ungenügend zu bezeichnen ist.

2. Prüfung auf Haltbarkeit im Glase.

Eine gut abgelagerte Tinte soll sich in festverschlossener Flasche mindestens ein Jahr halten, ohne daß sie an den Seitenwänden eine Kruste ansetzt, vorausgesetzt, daß sie während dieser Zeit nicht zu

stark abgekühlt wird. Bei einer sonst völlig tadellosen Tinte kann es jedoch vorkommen, daß sich in der Versandflasche am Boden und an den Seitenwänden Beschläge von Ausscheidungen bilden, wenn die Tinte infolge plötzlich gesteigerten Bedarfs zu jung aus der Fabrik verschickt wurde, oder wenn sie zeitweilig an zu kaltem Orte gestanden hat. Will man daher die Prüfung auf Haltbarkeit vornehmen, so muß man immer von der fraglichen Tinte eine Probe entnehmen, diese durch ein kleines Faltenfilter filtrieren, so daß sie völlig klar ist, und sodann zur Beobachtung verwenden. Eine genügend abgelagerte Tinte soll sich in einem an völlig staubfreiem Orte stehenden Tintenfasse mit ca. 1—2 cm weitem Halse ohne besondere Schutzvorrichtung wenigstens sechs Wochen halten, sobald als ihre Menge mindestens 25 g beträgt, wenn sie das Tintenfaß wenigstens zur Hälfte anfüllt und die Höhe der Flüssigkeitssäule größer ist als ihr durchschnittlicher halber Durchmesser.

Die Zersetzung der Eisengallustinten wird durch Oxydation herbeigeführt. Sie geht demzufolge in offenen Gefäßen schneller, in geschlossenen aber langsamer und nur bis zu einem gewissen Grade vor sich. Je größer bei gegebener Menge einer Tinte deren Oberfläche ist, desto schneller wird in offenem Gefäße die Oxydation erfolgen. Es versteht sich von selbst, daß eine Vergleichung mehrerer Tinten miteinander unter genau denselben Bedingungen ausgeführt werden muß. Menge der Tinte, Größe der Oberfläche derselben, Form und Größe des Gefäßes, in welchem sie sich befindet, Temperatur und sonstige Beschaffenheit der Luft müssen unter allen Umständen dieselben sein.

Die Prüfung auf Haltbarkeit im Glase empfiehlt sich daher in folgender Weise.

Von der fraglichen Tinte werden, nachdem sie 3 Tage lang in der geschlossenen Versandflasche an kühlem Orte (10—15° C.) ruhig gestanden hat, jedesmal etwa 50 ccm aus der Mitte der Flüssigkeit herauspipettiert. Dieses Probenehmen geschieht sofort nach dem Öffnen der Flasche. Die Probe wird sodann durch ein kleines Faltenfilter aus feinstem weißen Filtrierpapier filtriert, wobei man Sorge tragen muß, daß die durchfiltrierende Flüssigkeit nicht übermäßig mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt. Man wird daher alles Tropfen zu vermeiden suchen und den Trichter so stellen, daß er mit der Spitze in das Filtrat taucht. Von diesem Filtrat pipettiert man dann 25 ccm in eine vollkommen reine und trockene Flasche aus weißem Glase, welche 500 ccm faßt, zylindrische Form und geraden Boden besitzt. Die Höhe derselben beträgt 185 mm, ihr Durchmesser 72 mm. Die Mündung wird lose durch eine Kappe aus Fließpapier bedeckt, damit nicht Staub und dergleichen in das Innere hineingelangen kann. Läßt man die Kappe weg, so ist die Möglichkeit vorhanden, daß in die eine Flasche mehr

Staub gerät als in die andere, was, da dieser jedenfalls nicht ohne Einfluß auf die Zersetzung ist, zu falschen Resultaten führen kann. Eine so beschickte Flasche, in welcher die Flüssigkeit etwa 12 mm hoch steht, wird nun in einem Raume aufgestellt von Zimmertemperatur, in reiner, säure- und ammoniakfreier Luft. Sie erhält einen Platz in zerstreutem Tageslicht und wird nun mehrere Tage lang beobachtet. Will man dann die Flasche zur näheren Besichtigung in die Hand nehmen, so hat man jede schüttelnde Bewegung sorgfältig zu vermeiden, da sonst etwa an der Oberfläche gebildete hautartige Ausscheidungen niedersinken, als Bodensatz zum Vorschein kommen und dadurch falsche Deutung finden würden.

Sollten sich nun vor Ablauf von 14 Tagen Ausscheidungen an der Oberfläche, den Gefäßwänden oder am Boden zeigen, so ist die Tinte wegen mangelhafter Haltbarkeit als ungenügend zu bezeichnen und deshalb zu verwerfen. Das weitere Prüfungsverfahren kann sofort eingestellt werden. Bleibt die Tinte aber 14 Tage lang vollkommen intakt, so besitzt sie die erforderliche Haltbarkeit im Glase.

Die Ausscheidungen treten in 3 Formen auf:

1. als Blätterbildung an der Oberfläche,
2. als Wandbeschlag und
3. als Bodensatz.

Zur Charakteristik dieser Ausscheidungen erwähnen wir kurz noch folgendes:

Eine Tinte, welche bereits in der Versandflasche vor dem Öffnen derselben einen Bodensatz abgesetzt hat, ist, wie bemerkt, noch nicht von vornherein zu verwerfen. Denn da man zur Bereitung der Tinte des billigeren Preises halber die wäßrigen Auszüge der Galläpfel und dergleichen benutzen muß, welche außer Gerb- und Gallussäure immer noch andere Extraktivstoffe enthalten, tritt meist bei dem Vermischen der Galläpfelbrühe mit der Lösung der übrigen Ingredienzien eine sich langsam vollziehende Ausscheidung ein, welche jedoch bei einer genügend gelagerten und zum Versande reifen Tinte beendet sein soll. Wird nun eine solche sonst tadellose Tinte zu jung verschickt, so kann auch im Versandgefäß ein derartiger Bodensatz entstehen. Da aber diese Versandflaschen relativ nur wenig Tinte fassen, so ist die Ausscheidung in ihnen, sobald sie einzig die oben angeführte Ursache hat, in ca. 2 bis 3 Tagen beendet, d. h. dann muß die Tinte noch sorgfältig durch ein Faltenfilter filtriert werden, um die zunächst noch schwebend erhaltenen Teile der Ausscheidung zu entfernen. Entnimmt man nun hierauf die 25 ccm-Probe und beobachtet an ihr noch eine fortdauernde weitere Ausscheidung, so kann diese, besonders wenn sie von der Oberfläche ausgeht, nicht mehr eine Folge der Jugend, sondern nur die einer fortschreitenden Zersetzung sein.

Besonders wird die letztere durch sogen. Blätterbildung an der Oberfläche unter allen Umständen angezeigt.

Daher muß eine Tinte, welche Blätterbildung auf der Oberfläche schon im Versandgefäß zeigt, von vornherein verworfen werden.

Was die Natur des Wandbeschlages anlangt, so läßt sich darüber von vornherein nichts Bestimmtes angeben, da er nie allein auftritt, sondern gleichzeitig mit Blätterbildung oder Bodensatz. Man darf ihn wohl als Übergang zwischen beiden Arten der Ausscheidung betrachten.

3. Prüfung auf Leichtflüssigkeit, Durchschlagkraft und Klebrigkeit.

Die Beurteilung der Leichtflüssigkeit einer Tinte könnte man am einfachsten auf Probeschreiben gründen. Indessen gewährt außerdem bereits die Form jener zur Beobachtung des Nachdunkelns hergestellten Streifen einen Schluß auf den Flüssigkeitsgrad der Tinte: an der Stelle, wo das Glasrohr auf den Papierbogen aufgesetzt wurde, also am Kopf des Streifens, bemerkt man eine ovale Verbreiterung desselben. Die untersuchten Tintensorten des Handels zeigen sämtlich ziemlich genau dieselbe Form des Kopfes und Breite des Streifens wie der beschriebene Typus, nur ist im allgemeinen bei den kombinierten Schreib- und Kopiertinten der Streifen etwas schmäler als bei den reinen Schreibtinten.

Bei einer Flüssigkeit aber, welche allzu leicht aus der Feder fließt (sozusagen schießt) und auf dem Papiere breitläuft, besitzt jener Kopf bedeutend größeren Umfang, und die Breite des Streifens nimmt nach unten zu ab.

Es empfiehlt sich daher, bei der Beurteilung des Flüssigkeitsgrades einer Tinte neben der Schreibprobe auch die Form und Breite des betreffenden Streifens zu berücksichtigen und diese mit denjenigen des Typus zu vergleichen.

Im Publikum hört man öfters Klagen, daß diese oder jene Tinte eine schlechte Schreibfähigkeit besäße, daß sie bald stocke, bald breitlaufe. Es möchte bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, daß hierbei in vielen Fällen nicht die Tinte, sondern entweder die Schreibfeder oder das Papier schuld ist. Besonders das letztere zeigt erfahrungsgemäß sehr oft mangelhafte Schreibfähigkeit. So war bei dem benutzten Normalpapiere der Klasse I unter etwa 20 Bogen einer, auf welchem die Streifen mancher Flüssigkeiten nicht dieselben scharfen und gleichmäßig glatten Ränder zeigten wie auf den andern 19 Bogen. Bei geringeren Papiersorten war diese Erscheinung noch viel

häufiger zu bemerken. Bei einer sorgfältigen Vergleichung durch Probeschreiben stellte es sich heraus, daß jene fraglichen Bogen nicht die gleich gute Schreibfähigkeit wie die übrigen besaßen. Bei gewissen, sogar besseren Papiersorten befinden sich auch auf ein und demselben Bogen einzelne Stellen, auf welchen die Tinte schmiert und breitläuft oder auch stockt, während der übrige Teil des Papiers tadellos ist.

Bei der Prüfung auf Leichtflüssigkeit einer Tinte hat man ferner zu beobachten, ob sie durch das Papier durchschlägt. Diese Beobachtung läßt sich außer an Schriftproben ebenfalls sehr bequem an jenen Streifen anstellen; wobei man den Typus wiederum als Maßstab verwenden wird.

Was die Prüfung einer Tinte hinsichtlich der Klebrigkeit ihrer Schriftzüge anlangt, so genügt wohl der Hinweis, daß man ein Stück Normalpapier mit der fraglichen Tinte und dem Typus, und zwar abwechselnd mehrere Zeilen untereinander, beschreibt und die Klebrigkeit nach dem Trocknen durch Aufdrücken der Hand oder eines Stücks Papier vergleicht. Bei der Beurteilung kopierfähiger Eisengallustinten wird man hierbei zu berücksichtigen haben, daß deren Schriftzüge nicht so schnell vollkommen eintrocknen dürfen, wie die der nichtkopierfähigen, eine wirkliche Klebrigkeit darf indes auch bei den Kopiertinten nicht bemerkbar sein.

B. Tinten der Klasse II.

Die Prüfung der Tinten der Klasse II erstreckt sich auf: dreitägige Haltbarkeit im Glase, Verhalten der Schriftzüge nach dem Trocknen gegen Wasser und Alkohol, Flüssigkeitsgrad, Durchschlagkraft und Klebrigkeit. Die Ausführung geschieht in gleicher Weise wie die entsprechende für Klasse I.

3. Prüfung auf Kopierfähigkeit von Tinten.

Die Kopierfähigkeit der Tinten hängt nicht von nur Zusätzen ab, welche bewirken, daß die Schriftzüge eine Zeitlang löslich bleiben, sondern auch vom Gehalt an färbenden, in das Kopierpapier eindringenden Substanzen. Soll nun konstatiert werden, daß die eine Tinte so gut wie gar nicht, eine andere aber mehr oder weniger stark kopiert, was im ersteren Falle für die reinen sog. Schreib- oder Buchtinten, im letzteren für die Kopiertinten von Wichtigkeit ist, so kann man sich mit Vorteil der mittels der betr. Tinte auf Normalpapier hervorgebrachten Streifen bedienen. Den Grad der Kopierfähigkeit würde man wiederum durch Vergleichung mit dem Typus feststellen, indem man — wie früher zum Zweck der Behandlung mit Wasser und Alkohol — den Bogen, der

den Streifen des unverdünnten Typus neben demjenigen der fraglichen, ebenfalls unverdünnten Tinte enthält, in Bänder rechtwinklig zur Längsrichtung der Streifen zerschneidet und ein solches Band, mit feuchtem, vier- bis achtfach zusammengefaltetem Kopierpapier bedeckt, drei Minuten lang unter der Kopierpresse liegen läßt. Die Unterschiede in der Kopierfähigkeit treten in den verschiedenen Lagen des Kopierpapiers, diejenigen im dunkleren oder helleren Zurückbleiben dagegen auf dem Schreibpapiere ungemein scharf und deutlich hervor. Indem man das eine der Bänder eine Stunde nach Herstellung der Streifen, ein anderes 24, ein drittes 48 Stunden nachher kopiert, kann man beobachten, ob die Kopierfähigkeit verschiedener Tinten mit der Zeit gleich schnell abnimmt oder nicht. Die Unterschiede machen sich bei diesen Streifen bedeutend schärfer als bei gewöhnlichen Schriftzügen bemerkbar.

4. Identitätsnachweis.

Die Untersuchung zweier Tintenproben, welche sich äußerlich gleichen, behufs Feststellung ihrer Identität ist eine Aufgabe, welche z. B. in Rechtsfällen eine Rolle spielen kann. Auch hier leistet, abgesehen von andern Hilfsmitteln, die Streifen-Methode wertvolle Dienste.

Eine derartige Untersuchung kann in folgender Weise vorgenommen werden:

1. Vergleichung des spezifischen Gewichts;
2. Untersuchung des Veraschungsrückstandes;
3. Vergleichung der Haltbarkeit im Glase;
4. Herstellung der Streifen auf Schreibpapier, und zwar wiederholt nebeneinander, und:
   a) Behandlung von Bändern, die rechtwinkelig zur Längsrichtung der Streifen herausgeschnitten wurden, mit Wasser, 50-prozentigem und 85-prozentigem Alkohol, sowie anderen Reagentien und
   b) Vergleichung der Kopierfähigkeit der Streifen auf derartigen Bändern durch dreiminutenlanges Pressen unter feuchtem, sechsfach gefaltetem Kopierpapier, sowohl nach einer Stunde, als auch nach ein und zwei Tagen seit Herstellung der Streifen;
5. Herstellung der Streifen auf Fließpapier und Vergleichung der entsprechenden Färbungen und Zeichnungen.

Hierbei werden die unter 4 und 5 erhaltenen Resultate deshalb besonderen Wert besitzen, weil man die betr. Papiere mitsamt den Streifen und Kopien aufbewahren kann, um sie in streitigen Fällen als Beweismaterial vorzulegen.

5. Tinten-Normalien.

Zufolge der bisher mitgeteilten Erfahrungen werden als „Grundsätze für amtliche Tintenprüfung“ folgende Vorschläge gemacht:

Klassifizierung der Tinten:

„Klasse I: Eisengallustinte, welche beim Aufbewahren in 25 ccm Probe mindestens 14-tägige vollkommene Haltbarkeit besitzt, pro Liter wenigstens 6 g metallisches Eisen enthält, sowie ebenso schnell und intensiv nachdunkelnde und gegen Licht, Luft, Wasser und Alkohol gleich widerstandsfähige Schriftzüge liefert wie eine ihr gleichgefärbte Tinte (Typus für Eisengallustinten) von der Zusammensetzung: 23,4 g Tannin (rein und trocken), 7 g kryst. Gallussäure, 30 g Eisenvitriol, 10 g Gummi arabicum, 2,5 g HCl (entspr. Salzsäure) und 1 g Karbolsäure pro Liter.

Klasse II: Tinte, welche intensiv gefärbte Schriftzüge liefert, die nach achttägigem Trocknen durch Wasser und Alkohol nicht abgewaschen werden können, und welche beim Aufbewahren in 25 ccm Probe mindestens 3 Tage lang unverändert bleibt.

Jede Tinte muß leicht fließen, darf gutes Papier nicht durchschlagen und selbst unmittelbar nach dem Trocknen nicht klebrig sein.“

Organische Präparate.

Von

Dr. J. Meßner,

Chemiker im Hause E. Merck, Darmstadt.

Acetaldehyd.

$CH_3 . C OH$. Molek.-Gew. 44,032.

Der Acetaldehyd ist eine farblose, leicht bewegliche und entzündbare Flüssigkeit von spez. Gew. 0,79 und dem Siedepunkt 21—22°. Der reinste Aldehyd des Handels (Aldehyd absolutus) hat zirka 75 Proz. Acetaldehyd, während der Aldehyd concentratissimus etwa 40 Proz., der Aldehyd concentratus etwa 30 Proz. enthält.

Acetaldehyd mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis, mit Ammoniakflüssigkeit unter starker Erwärmung. Er wird durch Natronlauge gelbbraun getrübt; ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen mit Aldehyd reduziert. (Über Farbenreaktionen des Aldehyds siehe Zsch. analyt. Chem. **32**, 347; **37**, 47 und Mercks Reagentienverzeichnis 1903, 161.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 50 ccm Aldehyd hinterlassen beim Verdampfen auf dem Wasserbade keinen Rückstand.

Metalle: Aldehyd wird weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch auf weiteren Zusatz von Ammoniakflüssigkeit (bis zur alkalischen Reaktion) gefärbt oder getrübt.

Salzsäure, Chloride: Aldehyd wird durch Silbernitratlösung nicht sofort verändert.

Essigsäure: Löst man 20 ccm Aldehyd in 100 ccm Wasser und 3 ccm N.-Natronlauge, so muß die Lösung auf Zusatz von Phenolphtalein rot gefärbt werden.

Anmerkung: Ein guter Aldehyd enthält in 100 ccm nicht mehr als 0,6 g Essigsäure.

Quantitative Bestimmung. Nach Bourcart (Bullet. Soc. Ind. de Mulh. 1889, 558) verfährt man folgendermaßen:

Man stellt sich folgende Lösungen her: Kaliumdichromat 10 g im Liter; Schwefelsäure 10 volumprozentig; Jodkalium 1 : 10; Stärkelösung; Natriumthiosulfatlösung, die auf obige Dichromatlösung genau eingestellt ist, so daß 1 ccm Thiosulfatlösung 1 ccm Dichromatlösung entspricht.

10 ccm des zu untersuchenden Aldehyds löst man mit Wasser zum Liter. 10 ccm der Aldehydlösung gibt man in eine gut verschließbare Druckflasche von 100—125 ccm Inhalt, fügt 50 ccm Dichromatlösung und 20 ccm Schwefelsäure zu und erhitzt, nachdem man die Flasche verschlossen hat, 3 Stunden lang im siedenden Wasserbade. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Flasche in ein Becherglas, gibt soviel Jodkaliumlösung zu, daß eine klare, braune Lösung entsteht, und titriert mit Thiosulfatlösung zurück. Bei der Oxydation des Aldehyds durch Chromsäure wird Essigsäure gebildet, und zwar verbraucht ein Molekül Aldehyd $^1/_3$ Molekül Dichromat, oder 1 Molekül Dichromat oxydiert 3 Moleküle Aldehyd. Es entspricht demnach 1 ccm der verbrauchten Dichromatlösung 0,004485433 g Aldehyd. Um den Prozentgehalt des untersuchten Aldehyds zu erhalten, multipliziert man die gefundene verbrauchte Anzahl von ccm Dichromatlösung mit 4,485433, vorausgesetzt, daß man mit den angegebenen Mengenverhältnissen gearbeitet hat.

Obige Methode ist unbrauchbar, wenn der Aldehyd, was bei geringeren Sorten immer der Fall ist, Alkohol enthält. Man bedient sich dann besser folgender Methode: In eine 125 ccm fassende Druckflasche bringt man 30 ccm Wasser, 20 ccm Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0,91), 25 ccm N.-Silbernitratlösung und 25 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 2 ccm Aldehyd in 100 ccm Wasser. Nachdem man die Flasche gut verschlossen, erhitzt man das Ganze etwa 8 Stunden lang im siedenden Wasserbade, läßt dann erkalten und bringt das Reaktionsgemisch in einen 250 ccm fassenden Maßkolben. Mit Wasser schwenkt man den Inhalt der Druckflasche nach und füllt bis zur Marke auf. Nachdem man gut durchgeschüttelt, läßt man absetzen und titriert von der klaren Lösung 50 ccm nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und nach Zugabe von etwas Eisenalaunlösung mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammonlösung. Auf diese Art erfährt man, wie viel Silberlösung von der angewandten Menge Aldehyd zur Umsetzung verbraucht wurde. 1 ccm N.-Silberlösung entspricht 0,022016 g Aldehyd.

Eine weitere Methode, die auf jodometrischem Wege die Bestimmung des Aldehyds bei Gegenwart von Alkohol gestattet, beschreibt M. Rocques im Journal de Pharm. et de Chim. (6), 8, 393 und 497. Sie beruht auf der bekannten Bildung von Aldehydbisulfit.

Acetanilid.

$C_6H_5 . NH . CO . CH_3$. Molek.-Gew. 135,112.

Acetanilid besteht aus farblosen, glänzenden Tafeln oder Krystallblättchen, die sich in 230 Teilen kaltem und etwa 22 Teilen siedendem Wasser, in 3,5 Teilen Alkohol, leicht in Äther und Chloroform zu neutral reagierenden Flüssigkeiten lösen. Es ist geruchlos und von schwach brennendem Geschmack. Acetanilid schmilzt bei 113—114° und siedet bei 295°.

Erhitzt man Acetanilid mit Kalilauge und gibt einige Tropfen Chloroform zu, so tritt sofort der Geruch nach Isonitril auf. Erhält man 0,1 g Acetanilid mit 2 ccm Salzsäure etwa eine halbe Minute lang in gelindem Sieden, fügt dann 2 ccm 5-proz. wäßrige Phenollösung und genügend Chlorkalklösung zu, so tritt eine rötlichviolette Trübung ein, die auf Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit einer indigoblauen Lösung Platz macht. (Identitätsreaktionen für Acetanilid siehe: Zsch. f. analyt. Chem. **27**, 666, **28**, 103, 354, 709, 711; Pharm. Centralh. **30**, 241, 663, **32**, 41; Pharm. Ztg. 1898, 546; Mercks Reagentienverz. 1903, 161.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Acetanilid darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Fremde organische Stoffe: 0,2 g Acetanilid müssen sich beim Schütteln mit 2 ccm Schwefelsäure in dieser ohne Färbung auflösen. Diese Lösung darf sich auf Zusatz von Salpetersäure nicht gelb färben (Phenacetin). Die kaltgesättigte, wäßrige Lösung des Acetanilids darf sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung nicht färben (Anilinsalze geben eine grünschwarze, Antipyrin eine rote, Salipyrin eine violette, Thallin eine grüne Färbung).

Freies Anilin, Staub, harzige Stoffe, Acettoluide lassen sich auf folgende Art nachweisen: Versetzt man eine siedend heiße Lösung von 1 g Acetanilid in 30 ccm Wasser mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so muß diese Lösung mindestens 5 Minuten lang rosa gefärbt bleiben und darf sich auch bei erneutem Aufkochen nicht entfärben oder trüben. (An die Handelsware kann man diese strenge Anforderung nicht immer stellen. Das zu dieser Probe verwendete Reagensglas ist vorher auf das peinlichste zu reinigen.)

Freie Essigsäure: Die kaltgesättigte, wäßrige Lösung des Acetanilids darf blaues Lackmuspapier nicht röten.

(Über die Prüfung und Wertbestimmung des Acetanilids siehe auch Pharm. Ztg. 1890, 306.)

Aceton.

$CH_3 . CO . CH_3$. Molek.-Gew. 58,048.

Aceton ist eine farblose, leicht bewegliche, neutrale Flüssigkeit, die leicht entzündbar ist und mit leuchtender, nicht rußender Flamme verbrennt. Es hat einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch und einen kampferartigen Geschmack. Aceton siedet bei 56—57° und hat das spez. Gew. 0,7973. Es löst sich in jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Ölen. Versetzt man 10 ccm Aceton mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit, wobei keine Erwärmung eintreten darf (Aldehyd), dann mit 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und verdünnt die Mischung mit 60 ccm Wasser, so entsteht eine Trübung von Jodoform. Identitäts- und Farbenreaktionen siehe Pharm. Centralh. **36**, 616, **37**, 439; Zsch. analyt. Chem. **32**, 347, **37**, 47 und Mercks Reagentienverz. 1903, 161.

Prüfung auf Verunreinigungen. Nicht flüchtige Stoffe: 25 ccm Aceton dürfen beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Blaues Lackmuspapier darf durch Aceton nicht gerötet werden.

Empyreumatische Stoffe: Die Mischung von gleichen Teilen Aceton und Wasser muß vollkommen klar sein.

Aldehyd: Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung 15 Minuten lang im Wasserbade erwärmt, darf sich Aceton nicht bräunlich färben und kein metallisches Silber ausscheiden.

Einwirkung von Kaliumpermanganat: 10 ccm Aceton mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) versetzt, dürfen bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur innerhalb 15 Minuten die Rosafärbung nicht vollständig verlieren. Durch diese Probe läßt sich auch Aldehyd mit nachweisen. (Zum Aldehydnachweis: Zsch. analyt. Chem. **22**, 259, **30**, 208, **34**, 226.) Ein Aceton, das 0,5 Volumprozent Aldehyd enthält, entfärbt sich bei dieser Behandlung in 5 Minuten, ein 0,25 volumprozentiges in 10 Minuten. Freie Mineralsäuren dürfen bei dieser Reaktion nicht zugegen sein, da solche auch bei aldehydfreiem Aceton sofortige Entfärbung des Kaliumpermanganats bewirken.

Wasser: 30 ccm Aceton schüttelt man mit geglühtem Kaliumkarbonat in einer verschlossenen Flasche, wobei das Kaliumkarbonat nicht feucht werden darf. Beim Mischen von 50 ccm Aceton mit 50 ccm Petroläther (Siedepunkt 40—60°) dürfen sich keine zwei Schichten bilden.

Quantitative Bestimmung. G. Krämer hat eine quantitative Bestimmung des Acetons im Methylalkohol ausgearbeitet, die sich auch zur Bestimmung des Gehaltes im käuflichen Aceton verwenden läßt. Zu diesem Zwecke verdünnt man das Aceton mit 9 Teilen Wasser, setzt Natronlauge und Jodlösung in genügender Menge zu und schüttelt mit

einer genau gemessenen Menge Äther aus, in welchen das gebildete Jodoform übergeht. Verdampft man alsdann einen bestimmten Teil der ätherischen Lösung auf einem gewogenen Uhrglase, trocknet über Schwefelsäure und wiegt, so läßt sich aus der erhaltenen Jodoformmenge der Gehalt des Acetons berechnen. Betreffs näherer Angaben über Ausführung und Berechnung sei auf die Originalabhandlung verwiesen (Berl. Ber. **18**, 1000); vergl. auch II, 483.

Dieser Methode ist die titrimetrische Bestimmung von J. Messinger vorzuziehen. (Berl. Ber. **21**, 3366. Siehe auch unter: Methylalkohol.)

Verwiesen sei ferner noch auf das von H. Stracke (Monatshefte f. Chem. **12**, 524 oder Zsch. analyt. Chem. **31**, 573) angegebene Verfahren zur Bestimmung des Acetons. Der Verfasser verwandelt das Keton in Natriumacetatlösung durch überschüssiges Phenylhydrazin in Hydrazon, das durch Fehlingsche Lösung nicht verändert wird, während das überschüssige Phenylhydrazin durch heiße Fehlingsche Lösung zersetzt wird und seinen Stickstoff vollständig abgibt, der dann volumetrisch gemessen werden kann. Aus dem gefundenen Stickstoff läßt sich das nicht verbrauchte und aus der Differenz das verbrauchte Phenylhydrazin und daraus das Aceton berechnen.

Eine einfachere Bestimmungsmethode des Acetons auf titrimetrischem Wege ist von Robineau und Rollin beschrieben worden (Moniteur scientifique **7**, 272 und Zsch. analyt. Chem. **38**, 87). Sie beruht auf der Überführung des Acetons in Jodoform und hat den Vorzug, daß die Resultate durch Anwesenheit von Äthylalkohol oder Methylalkohol nicht beeinträchtigt werden.

Ameisensäure.

HCO . OH. Molek.-Gew. 46,016.

Die Ameisensäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 100° siedet, unter 0° erstarrt und bei 8,5° schmilzt. Sie hat das spez. Gew. 1,2256. Ameisensäure mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser und Alkohol. Durch Schwefelsäure wird Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt. Erwärmt man eine wäßrige Lösung der Ameisensäure (1 : 10) mit Silbernitrat, so wird metallisches Silber ausgeschieden; erwärmt man eine solche mit Quecksilberchlorid, so wird Quecksilberchlorür ausgeschieden; erwärmt man sie mit gelbem Quecksilberoxyd, so entsteht zunächst eine farblose Lösung, die bei weiterem Erhitzen unter Entwickelung von Kohlensäure metallisches Quecksilber abscheidet.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 5 g Ameisensäure müssen beim Erhitzen ohne wägbaren Rückstand verbrennen.

Blei, Kupfer, Eisen: Eine Lösung von Ameisensäure (1 : 20)

soll nach dem Übersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Salzsäure, Oxalsäure: Eine wäßrige Lösung von Ameisensäure (1 : 20) soll weder durch Silbernitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur noch nach dem Übersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Chlorcalciumlösung verändert werden.

Essigsäure: Erwärmt man 1 ccm Ameisensäure mit 20 ccm Wasser und 6 g gelbem Quecksilberoxyd unter öfterem Umschütteln so lange im Wasserbade, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, und filtriert, so soll das Filtrat nicht sauer reagieren.

Akrolein, Allylalkohol, brenzliche Stoffe: Ameisensäure darf nach dem Übersättigen mit Natronlauge keinen stechenden oder brenzlichen Geruch abgeben.

Da im Handel Ameisensäure in verschiedener Verdünnung mit Wasser vorkommt, so stellt man durch Titration mit Normal-Natronlauge zuerst den Gehalt an Ameisensäure fest und nimmt dann obige Prüfungen im passenden Verhältnis, d. h. in der entsprechenden Verdünnung vor.

Das Deutsche Arzneibuch schreibt eine Säure von 24—25 Proz. mit dem spez. Gew. 1,060—1,063 vor.

Quantitative Bestimmung. Die Ameisensäure bestimmt man in wäßriger Lösung mit Normal-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtalein. 1 ccm Normal-Natronlauge entspricht 0,046016 g Ameisensäure.

Amylacetat.

$C_5H_{11}.CO.OCH_3$. Molek.-Gew. 130,112.

Amylacetat (Isoamylacetat) ist eine farblose, leicht bewegliche, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Vollkommen reines Amylacetat hat das spez. Gew. 0,8692 und den Siedepunkt 138°. Die im Handel vorkommenden reinen Sorten haben das spez. Gew. 0,875—0,876 und sieden bei etwa 136—143°.

Amylacetat löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich ist es in Wasser.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische und nicht flüchtige organische Verbindungen: 20 ccm Amylacetat müssen bei gelindem Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Salzsäure, Schwefelsäure: Schüttelt man 30 ccm Amylacetat mit 15 ccm Wasser, so darf das abgeschiedene Wasser durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden, durch Baryumchloridlösung aber auch nach längerem Stehen nicht verändert werden. (Infolge geringer Mengen freier Essigsäure reagiert das abgeschiedene Wasser immer sauer.)

Alkohol: Schüttelt man 25 ccm Amylacetat mit 25 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf letztere höchstens um 1 ccm zugenommen haben, wenn sich die Flüssigkeiten vollkommen getrennt haben.

Anmerkung: Amylacetat kommt in 10-proz. alkoholischer Lösung als Birnäther oder Pear Oil in den Handel. Ein solches Produkt wird bei der Behandlung mit Chlorcalciumlösung zirka 90 Proz. seines Volumens an letztere abgeben, wobei man zur Ausschüttelung allerdings besser das mehrfache Volumen Chlorcalciumlösung verwendet. Auf diese Art läßt sich für gewöhnlich genügend genau in solchen Handelssorten der Gehalt an Amylacetat nachweisen. Das spez. Gew. ist als Nachweis für den Alkoholgehalt nicht maßgebend, da ein 75—76 volumprozentiger Alkohol dasselbe spez. Gew. hat wie Amylacetat.

Wasser: Mit der zehnfachen Menge Benzol muß Amylacetat eine klare Lösung geben. Reinstes, wasserfreies Amylacetat mischt sich in dem angegebenen Verhältnis auch mit Petroläther und offizinellem Paraffinöl vollkommen klar. Mit letzterem ist die Prüfung besonders empfindlich.

Amylnitrit.

$(CH_3)_2 CH . CH_2 . CH_2 . O . NO$. Molek.-Gew. 117,128.

Amylnitrit ist eine klare, gelbliche Flüssigkeit von fruchtartigem Geruche, die in Wasser fast unlöslich ist, sich aber mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischt. Der Siedepunkt ist in der Literatur verschieden angegeben; so gibt Hilger 94—95° an, Bernthsen 96°, Chapman (Zeitschr. f. Chem. 1867, 734) 97—98°, Guthrie (Liebigs Annalen 111, 82) 99° und das Deutsche Arzneibuch 97—99°. Das spez. Gewicht wird von Dunstan, Williams (Jahresbericht über Fortschr. d. Chem. 1888, 1418) zu 0,880, von Hilger zu 0,902 und vom Deutschen Arzneibuch zu 0,870—0,880 angegeben. Die im Handel befindlichen Präparate haben meistens einen etwas niedrigeren Siedepunkt, als oben angegeben. Jedenfalls wird man ein Amylnitrit, das schon bei 90° zu sieden beginnt, nicht beanstanden können, wenn es den sonstigen Anforderungen entspricht, wohl aber ein solches, das über 99° siedet, da ein höherer Siedepunkt auf einen zu hohen Gehalt an Amylalkohol hinweist. Überhaupt ist zu berücksichtigen, daß Amylnitrit sich fortwährend in geringer Zersetzung befindet, und daß sich sowohl der Siedepunkt und das spez. Gewicht als auch der Gehalt an Säure und an Amylalkohol ändern können.

Amylnitrit verbrennt mit gelber, leuchtender und rußender Flamme; auf Zusatz von Salzsäure und einigen Krystallen Ferrosulfat entsteht eine Braunfärbung.

Prüfung auf Verunreinigungen. Freie salpetrige Säure: Eine Mischung von 1 ccm Wasser, 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit (0,96) und 2 Tropfen Lackmustinktur darf sich, mit 5 ccm Amylnitrit geschüttelt, nicht rot färben, was einem Maximalgehalt von etwa 0,35 Proz. salpetriger Säure entspricht.

Valeraldehyd: Eine Mischung von 1 ccm Amylnitrit, 1,5 ccm Silbernitratlösung, 1,5 ccm absolutem Alkohol und einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit darf sich beim gelinden Erwärmen nicht braun oder schwarz färben.

Wasser: Auf 0° abgekühlt, darf sich Amylnitrit nicht trüben.

Quantitative Bestimmung. Das Amylnitrit läßt sich titrimetrisch auf verschiedene Art bestimmen, so nach der für Äthylnitrit angegebenen Methode von E. Schmidt (Pharm. Chemie II, 567) und nach Curtmann (Südd. Apoth.-Zeitg. 1898, 716). Eine Beschreibung und Beurteilung verschiedener Methoden findet sich auch in der Südd. Apoth.-Zeitg. 1897, 66 und 305. Die beste und einfachste Methode ist die gasvolumetrische:

26 g Amylnitrit verdünnt man in einem Maßkolben mit 91-proz. Alkohol zu 500 ccm, gibt davon 5 ccm in ein Nitrometer (siehe Band I, Seite 150) und fügt 10 ccm Jodkaliumlösung (1 + 5) und alsdann 10 ccm Normal-Schwefelsäure zu. Das entwickelte Stickoxydgas wird unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand gemessen. Für gewöhnlich genügt es, wenn man bei etwa 20° abliest und jeden ccm für 2 Proz. Amylnitrit in Rechnung bringt. Ein gutes Amylnitrit wird bei obiger Operation also mindestens 40 ccm Stickoxydgas liefern, entsprechend 80 Proz. Amylnitrit, während ein 100-proz. 50 ccm liefern müßte. Der chemische Vorgang verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_5H_{11}NO_2 + KJ + H_2SO_4 = J + KHSO_4 + C_5H_{11}OH + NO.$$

Bei normalem Barometerstand wiegt 1 ccm Stickoxyd bei 0° = 0,0013419 g. Will man genaue Messungen vornehmen, so reduziert man das gefundene Volum auf 0° und 760 mm Barometerstand nach folgender Formel: $v_0 = \frac{v_1 \cdot b}{760 \cdot (1 + 0{,}0366\ t)}$, wobei v_0 das gesuchte Volum bei 0°, v_1 das abgelesene Volum, b der abgelesene Barometerstand und t die Versuchstemperatur ist.

Äthyläther.

$C_2H_5 . O C_2H_5$. Molek.-Gew. 74,08.

Das spez. Gewicht des Äthers schwankt je nach der Reinheit zwischen 0,718 bis 0,725. Während der gewöhnliche Handelsäther, der noch geringe Mengen Wasser oder Alkohol enthält, das spez. Gewicht

0,725 hat, soll der reinste, von genannten Stoffen fast vollkommen befreite Äther ein spez. Gewicht 0,718—0,720 zeigen, was schon eine gewisse Garantie für seine Reinheit bietet. Für genaue quantitative Fettbestimmungen, zur Analyse von Alkaloiden und für Narkosezwecke soll nur ein solcher Äther Verwendung finden, der ein spez. Gewicht von nicht über 0,720 bis 0,722 aufweist.

Der Äther ist eine farblose, leicht bewegliche und leicht entzündliche Flüssigkeit, von eigentümlichem Geruche, die bei 34—36° siedet.

Prüfung auf Verunreinigungen. Rückstand: Läßt man 20 ccm Äther in einer Glasschale freiwillig verdunsten, so darf der an der Glaswand verbleibende Beschlag keinen Geruch haben, darf blaues Lackmuspapier weder röten noch bleichen und muß beim Erwärmen auf dem Wasserbade ohne Rückstand flüchtig sein.

Säure: Schüttelt man 20 ccm Äther mit 5 ccm Wasser, so darf letzteres keine saure Reaktion zeigen. Abgesehen von zufälligen Verunreinigungen mit anderen Säuren, wird eine saure Reaktion meist von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure herkommen, die von der Darstellung herstammen, wie Schwefelsäure, oder durch Einwirkung feuchter Luft auf den Äther entstanden sind, wie Salpeter- und Essigsäure. Reinster Äther färbt nach Günther (Pharm. Centralh. 36, 41) befeuchtetes, rotes Lackmuspapier blau.

Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Äthylperoxyd: Schüttelt man 10 ccm Äther mit 1 ccm Jodkaliumlösung in einem vollen, geschlossenen Glasstöpselglase, so darf die Jodkaliumlösung und der Äther innerhalb 1 Stunde keinerlei Färbung annehmen. Diese Operation ist unter Ausschluß des direkten Tageslichtes auszuführen und bei Narkoseäther nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches auf 6 Stunden auszudehnen.

Ein sehr empfindliches Reagens auf Superoxyde stellt man sich in folgender Weise dar: Man erwärmt 0,1 g reine, gepulverte Vanadinsäure im Wasserbade $^1/_4$ Stunde lang mit 2 ccm konz. Schwefelsäure und gibt dann 50 ccm Wasser zu. Dieses Reagens ist von gelber Farbe. Schüttelt man 2 ccm desselben mit 20—30 ccm Äther, so färbt es sich bei Anwesenheit von minimalen Spuren von Superoxyden sofort bräunlich bis rotbraun.

Aldehyd: Man zerstößt etwa 5 g Ätzkali in erbsengroße Stücke und übergießt diese sofort mit 10 ccm Äther. Unter öfterem Umschütteln stellt man die Mischung einen Tag lang an einen vor Licht geschützten Ort, während welcher Zeit sich keine braune Ausscheidung oder Färbung bemerkbar machen darf.

Fuselöl und fremde Riechstoffe: Filtrierpapier, mit Äther

durchfeuchtet, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben.

Vinylalkohol weist man nach Poleck und Thümmel (Berl. Ber. 1889, 2863) nach, indem man Äther mit einer Mischung von 4,5 Volum gesättigter Kaliumbikarbonatlösung und 1 Volum gesättigter, wäßriger Quecksilberchloridlösung schüttelt. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Vinylalkohol tritt in der wäßrigen Lösung eine weißliche Trübung von Vinylquecksilberoxychlorid ein.

Schwefelverbindungen: Beim Schütteln von 10 ccm Äther mit einem Tropfen Quecksilber darf sich letzteres nicht verändern und es darf keine schwarze Abscheidung entstehen. Eventuell kann eine Schwarzfärbung auch durch Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufen werden (Pharm. Ztg. 1889, 222).

Alkohol: Wenn der Äther das richtige spez. Gewicht hat, so ist eine Prüfung auf Alkohol nicht nötig. Nach Lieben schüttelt man den Äther mit Wasser aus, versetzt die wäßrige Lösung mit Natronlauge und Jodlösung und erwärmt. Bei Anwesenheit von Alkohol tritt Jodoformbildung auf. (Eine Tabelle des spez. Gewichts von Alkohol-Äthermischungen siehe Ztschr. f. analyt. Chem. 26, 97.)

Wasser: Beim Schütteln des Äthers mit entwässertem Kupfersulfat darf sich letzteres nicht grün oder blau färben. Noch schärfer ist eine Probe mit metallischem Natrium. Gibt man ein Stückchen Natrium mit frischer Schnittfläche in Äther, so überzieht sich das Metall bei Gegenwart von Wasser mit einem gelblichweißen Überzug von Natriumhydroxyd. Bei einem als „wasserfrei" bezeichneten Äther darf bei dieser Probe das Metall innerhalb 6 Stunden seinen Glanz nicht verlieren; auch darf nur eine sehr geringe Gasentwickelung stattfinden. Weniger scharf ist folgende Probe: Mit gleichen Teilen Schwefelkohlenstoff gemischt, darf sich der Äther nicht trüben. (Es sei hier darauf hingewiesen, daß wasserfreier Äther bei öfterem Umfüllen aus der Luft leicht Wasser aufnimmt.)

Äthylbromid.

C_2H_5Br. Molek.-Gew. 109,00.

Äthylbromid ist eine klare, farblose, stark lichtbrechende, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 1,453—1,457 und den Siedepunkt 38—40° hat. Ganz reines Äthylbromid zeigt das spez. Gewicht 1,4735 und den Siedepunkt 38—39°. (Da sich ein solches Präparat leicht unter Zersetzung gelb färbt, wird das Handelsprodukt mit etwa 1 Proz. Alkohol geliefert, der die Zersetzung verhindert oder verzögert. Auch das Deutsche Arzneibuch gestattet einen Gehalt von 1 Proz. Alkohol.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: Verdunstet man 20 ccm Äthylbromid auf dem Damptbade, so darf kein Rückstand hinterbleiben.

Bromwasserstoff: Äthylbromid reagiere neutral. Schüttelt man 10 ccm Äthylbromid mit 10 ccm Wasser einige Sekunden lang, hebt 5 ccm der wäßrigen Schicht ab und versetzt mit 2 Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung, so darf sich die Mischung innerhalb 5 Minuten nicht trüben.

Anmerkung: Das Äthylbromid darf nicht direkt mit Silbernitratlösung geschüttelt werden, da sich sonst immer Bromsilber bildet.

Amylverbindungen, Äthylenbromid, organische Schwefelverbindungen: In einem mit Glasstöpsel versehenen, vorher mit Schwefelsäure ausgespülten Glaszylinder schüttelt man während einer Stunde 10 ccm Äthylbromid mit 10 ccm Schwefelsäure öfter gut durch. Während dieser Zeit darf keine Gelbfärbung der Schwefelsäure zu bemerken sein.

Äthyläther: Ein eventueller Gehalt von Äther ergibt sich aus einem zu niedrigen spez. Gewicht. (Äther soll in Handelssorten bis zu 15 Proz. vorgekommen sein: Pharm. Centralh. **35**, 674.)

Äthylbutyrat.

$C_3H_7 . CO . OC_2H_5$. Molek.-Gewicht 116,096.

Der Buttersäureäthyläther ist eine farblose, in Wasser wenig, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther lösliche Flüssigkeit, welche in verdünntem Zustande einen angenehmen, ananasähnlichen Geruch und Geschmack besitzt. Sein spez. Gewicht ist 0,886, sein Siedepunkt 121°.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: 20 ccm Buttersäureäther müssen bei gelindem Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Salzsäure und Schwefelsäure: Schüttelt man 20 ccm Buttersäureäther mit 10 ccm Wasser, so darf das abgeschiedene Wasser weder durch Silbernitratlösung noch durch Baryumchloridlösung verändert werden. (Mit Lackmuspapier läßt sich die Prüfung nicht ausführen, da das Wasser infolge freigewordener Buttersäure immer sauer reagiert.)

Wasser: In dem 10-fachen Volumen Benzol muß sich Buttersäureäther ohne Trübung auflösen. Chemisch reiner, absolut wasser- und alkoholfreier Butteräther mischt sich auch mit Petroläther (Siedepunkt 50—75°) und sogar mit offizinellem Paraffinöl vollkommen klar.

Alkohol: Schüttelt man 20 ccm Buttersäureäther mit 20 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf sich nach der vollständigen Tren-

nung der beiden Flüssigkeiten das Volumen der Chlorcalciumlösung nicht verändert haben.

Anmerkung: Buttersäureester kommt in alkoholischer Lösung als Ananasäther in den Handel. Der Gehalt an Ester läßt sich in solchen Sorten durch Ausschütteln mit dem mehrfachen Volumen gesättigter Chlorcalciumlösung annähernd genau bestimmen.

Die genaue Bestimmung des Alkohols, wie sie für steueramtliche Atteste oft nötig ist, und des Estergehaltes in konzentrierten oder verdünnten Handelssorten nimmt man in folgender Weise vor:

In einem 200—250 ccm fassenden Kölbchen von Jenaer Glas erhitzt man 25 g Butteräther mit einer Lösung von 22 g Kaliumhydroxyd in 40 ccm Wasser am Rückflußkühler, bis vollkommene Verseifung eingetreten ist. Bei hochprozentigem Butteräther erkennt man diesen Zeitpunkt daran, daß die anfangs vorhandenen Schichten von Ester und Kalilauge einer einheitlichen, strohgelben Mischung Platz gemacht haben. Man erhält dann diese Mischung noch zirka $^1/_2$ Stunde im Sieden. Bei niedrigprozentigem Butteräther (d. h. bei Mischungen von wenig Ester und viel Weingeist) erhitzt man, wenn keine Schichtenbildung wahrnehmbar sein sollte, die genannte Mischung eine Stunde lang am Rückflußkühler so stark, daß sie sich konstant im Sieden befindet. Die Verseifung muß also auf freier Flamme oder über dem Drahtnetze vorgenommen werden. Hierauf läßt man das Ganze erkalten, läßt durch das Kühlerrohr 62 ccm Wasser zufließen und destilliert bei schräg gelegtem Kühler 100 g ab (Vorsicht, daß keine Lauge überspritzt und kein Alkohol verdunstet!). Aus dem spez. Gewicht des Destillates berechnet man den Alkoholgehalt desselben (nach der Tabelle von Windisch) und daraus den Alkoholgehalt des untersuchten Esters in Gewichtsprozenten. (Für steueramtliche Atteste multipliziert man die erhaltene Prozentzahl mit 1,25 und erhält so eine Zahl, die angibt, wie viel Liter Alkohol in 100 Kilo des untersuchten Butteräthers enthalten sind und zur Steuerrückvergütung angemeldet werden können. Hat man z. B. 60 Gewichtsprozente Alkohol gefunden, so gibt $60 \times 1{,}25 = 75{,}0$ an, daß 100 Kilo Ester 75 Liter Alkohol enthalten.) Hat man so den freien und an Buttersäure gebundenen Alkohol bestimmt, so erfährt man den Gehalt an gebundenem Alkohol resp. von reinem Ester, indem man eine gewogene Menge des Butteräthers bei Siedehitze mit überschüssiger $^1/_2$ Normal-Kalilauge verseift und mit Hilfe von $^1/_2$ Normal-Salzsäure und Phenolphtalein zurücktitriert. 1 ccm der durch den Ester bezw. die Buttersäure gebundenen $^1/_2$ Normal-Kalilauge entspricht 0,058048 g Butteräther oder 0,046048 g an Buttersäure gebundenem Alkohol.

Aus der Differenz der Gesamtalkoholmenge und der im Ester gebundenen Alkoholmenge ergibt sich die in dem untersuchten Äther ent-

haltene Menge freien Alkohols. Man kann infolgedessen durch die beiden angegebenen Bestimmungen alle nötigen Daten, d. h. den Gehalt an reinem Ester, an Alkohol und Wasser leicht berechnen.

Atropin.

$C_{17}H_{23}NO_3$. Molek.-Gew. 289,184.

Atropin besteht aus farblosen, nadelförmigen Krystallen, die sich in etwa 300 Teilen Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform lösen. Das reine, inaktive Atropin schmilzt nach meiner Beobachtung bei 113°, während in der Literatur und im Deutschen Arzneibuch der Schmelzpunkt zu 115,5° angegeben wird.

Prüfung und quantitative Bestimmung.

Hyoscyamin: Die freie Base muß in alkoholischer Lösung optisch inaktiv sein. Je mehr Hyoscyamin sie enthält, desto mehr dreht sie nach links. (Das Drehungsvermögen des Hyoscyamins ist: $\alpha_D = -20{,}97°$.)

Auf anorganische und organische Verunreinigungen sowie auf fremde Alkaloide prüft man, wie bei dem nachfolgenden Atropinsulfat angegeben.

Zur titrimetrischen Bestimmung des Atropins löst man etwa 0,1 g des Präparates in 50 ccm absolutem Alkohol und läßt nach Zugabe von etwas reinem Lackmoid (Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 449 u. 468) $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure bis zum Umschlagen der blauen Farbe in Rot zufließen. 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure entspricht 0,0289184 g Atropin.

Atropinsulfat.

$(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4$. Molek.-Gew. 676,444.

Atropinsulfat kommt in weißen, krystallinischen Massen (kleine nadelförmige Krystalle) in den Handel. Es soll nach Angabe des Deutschen Arzneibuches bei etwa 180° schmelzen, da es aber immer etwas Hyoscyaminsulfat enthält, das bei 206° schmilzt, so wird dadurch der Schmelzpunkt etwas erhöht. Übrigens kommt es bei diesem Präparate sehr auf die Umstände an, unter denen man den Schmelzpunkt bestimmt. Nimmt man letzteren im Rothschen Apparate unter sehr langsamer Temperatursteigerung vor, so erhält man bei bester, über Schwefelsäure getrockneter Handelsware einen Schmelzpunkt von 183°, erhitzt man rasch, so fällt der Schmelzpunkt höher aus und kann bei demselben Präparate bis zu 190° gefunden werden. Dabei muß eben berücksichtigt werden, daß der Schmelzpunkt des Atropinsulfates

ein Zersetzungspunkt ist. Am sichersten geht man in zweifelhaften Fällen, wenn man das Goldchloriddoppelsalz darstellt und davon den Schmelzpunkt bestimmt, der bei einem guten Präparate nicht über 138° liegen darf.

Atropinsulfat löst sich leicht in Wasser und Alkohol zu farblosen, neutralen Flüssigkeiten, schwer in Äther, Benzol und Chloroform.

Trocknet man 0,01 g Atropinsulfat mit etwas rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbade ein, so hinterbleibt ein kaum gelblich gefärbter Rückstand, der nach dem Erkalten durch alkoholische Kalilauge violett gefärbt wird. Andere Identitätsreaktionen siehe Mercks Reag.-Verz. 1903, 162.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 0,1 g Atropinsulfat darf beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen.

Organische Verunreinigungen: 0,1 g Atropinsulfat muß sich in 5 ccm Schwefelsäure ohne Färbung auflösen.

Fremde Alkaloide: Diese Lösung in Schwefelsäure darf durch Salpetersäure nicht gefärbt werden. Die wäßrige Lösung des Atropinsulfats (0,1 : 6) darf durch Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt werden.

Hyoscyamin: Die mit Hilfe von Alkali und Äther aus der wäßrigen Lösung gewonnene freie Base muß nach dem Trocknen den bei Atropin angegebenen Schmelzpunkt zeigen und in alkoholischer Lösung inaktiv sein.

Atropinsulfat läßt sich unter Ausschluß der Kohlensäure der Luft in rein alkoholischer Lösung unter Verwendung von Poirriers Blau als Indikator mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge titrieren. Näheres siehe Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 470 oder unter Chininhydrochlorid in diesem Buche, Seite 816.

Benzaldehyd.

$C_6H_5 . COH$. Molek.-Gew. 106,048.

Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Er siedet bei 179—180° und hat das spezifische Gewicht 1,05. Er löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther, wenig in Wasser (etwa in 300 Teilen).

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: Beim Erhitzen verbrennt Benzaldehyd mit stark rußender Flamme und hinterläßt beim Glühen keinen Rückstand.

Chlor: 2 ccm Benzaldehyd gibt man in einen kleinen Porzellantiegel, stellt denselben auf einen Porzellanteller von geeigneter Größe, zündet mit der Bunsenflamme den Benzaldehyd an und stellt ein innen mit Wasser bespritztes, 2 Liter fassendes Becherglas darüber, das man zuweilen etwas vom Teller abhebt, um die Luftzufuhr zu regulieren. Es

ist zweckmäßig, einigemale die Flamme zu ersticken und das Becherglas mit etwas Wasser zu bespritzen, bevor man von neuem entzündet. Ist auf diese Art aller Benzaldehyd verbrannt, so spült man das Becherglas und den Teller mit wenig Wasser aus, bringt letzteres auf ein kleines Filter und spült mit Wasser nach, bis das Filtrat 20 ccm beträgt. Das Filtrat versetzt man nach Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure mit Silbernitratlösung, wobei nur eine sehr geringe Opaleszenz eintreten darf.

Anmerkung: Absolut chlorfrei ist der künstliche Benzaldehyd niemals. Außer der angegebenen, einfach ausführbaren Methode kann man auch auf folgende Art Chlor im Benzaldehyd nachweisen:

Organische Chloride (z. B. Benzylchlorid): 10 g Benzaldehyd destilliert man, fängt die zuerst übergehenden 10—12 Tropfen in 5-proz., alkoholischer Kalilauge auf, erhitzt diese Lösung einige Zeit am Rückflußkühler und verdunstet dann den Alkohol. Den Rückstand nimmt man in etwas Wasser auf, schüttelt zur Entfernung öliger Produkte mit Äther aus, versetzt nach Abgießen des Äthers die wässerige Lösung mit Salpetersäure und filtriert von der ausgeschiedenen Benzoësäure ab. Das Filtrat prüft man wie oben mit Silbernitratlösung auf Chlor.

Chlorbenzaldehyde: 2 ccm Benzaldehyd schüttelt man mit 40 ccm Wasser, gibt 6 g (chlorfreies) Natriumkarbonat zu, erwärmt gelinde und läßt 5-proz. (chlorfreie) Kaliumpermanganatlösung zufließen, bis der Geruch nach Bittermandelöl fast vollkommen verschwunden ist. Verschwindet dabei nicht auch die Rotfärbung des zugesetzten Kaliumpermanganates, so setzt man tropfenweise Alkohol zu, bis Entfärbung eingetreten ist. Die Mischung filtriert man und versetzt mit verdünnter (chlorfreier) Schwefelsäure. Nach dem vollständigen Erkalten wird die ausgeschiedene Benzoësäure auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, in etwas Natriumkarbonatlösung gelöst und nach Zusatz von Kaliumnitrat zur Trockne verdampft und geglüht. Der Glührückstand wird mit Wasser und Salpetersäure zu 20 ccm gelöst und mit Silbernitrat wie oben auf Chlorwasserstoff geprüft.

Nitrobenzol: Nach Marpurgo (Pharm. Zeitschr. f. Rußland **29**, 205) gibt man in eine kleine Porzellanschale 2 Tropfen Phenol, 3 Tropfen Wasser und ein erbsengroßes Stück Kaliumhydroxyd. Man erwärmt vorsichtig zum Sieden und gibt den zu untersuchenden Benzaldehyd mit Wasser angeschüttelt zu. Nach anhaltendem Sieden entsteht an den Rändern der Flüssigkeit ein karmoisinroter Ring. Fügt man gesättigte Chlorkalklösung zu, so nimmt dieser Ring eine smaragdgrüne Farbe an, womit die Anwesenheit von Nitrobenzol nachgewiesen ist.

Man löst 1 g Benzaldehyd in 20 ccm Alkohol und verdünnt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Alsdann gibt man granuliertes Zink und Schwefelsäure zu. Nach beendigter Wasserstoffentwickelung filtriert man die Flüssigkeit, dampft den Alkohol weg und weist eventuell aus Nitrobenzol gebildetes Anilin, wie folgt, nach: Die Hälfte des Filtrates versetzt man mit einigen Tropfen Kaliumdichromatlösung und kocht kurze Zeit, wobei bei Anwesenheit von Anilin eine schwache Violettfärbung eintritt. Die andere Hälfte des Filtrates neutralisiert man mit Kalilauge und setzt Natriumhypochlorit zu. Bei Anwesenheit von Anilin tritt Violettfärbung auf.

Alkohol: Schüttelt man 20 ccm Benzaldehyd mit 20 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf das Volumen der letzteren nach vollkommener Trennung der Flüssigkeiten nicht zugenommen haben. Mischt man 3 ccm Benzaldehyd mit 10 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), so entstehen bei Gegenwart von Alkohol Gasentwickelung und rote Dämpfe.

Wasser: Benzaldehyd muß sich in der zehnfachen Menge Petroläther (Siedepunkt 50—75°) vollkommen klar auflösen.

Benzoësäure: Der Benzaldehyd enthält immer etwas Benzoësäure, da er sich an der Luft leicht oxydiert. 1—3 Proz. sind auch im reinsten Handelspräparat nichts Ungewöhnliches. Bis zu etwa 14 Proz. bleibt die Säure bei 15° im Benzaldehyd gelöst, bei höherem Gehalt scheidet sie sich krystallinisch ab. Zur Bestimmung der Benzoësäure löst man 10 g Benzaldehyd in 50 ccm verd. Alkohol (70 Volumproz.) und titriert mit Normal-Natronlauge (1 ccm = 0,122048 g) unter Verwendung von Phenolphtalein.

Blausäure: 2 ccm Benzaldehyd schüttelt man mit 20 ccm Normalkalilauge, gibt einige Tropfen Ferrosulfatlösung zu und erwärmt bis nahe zum Sieden. Alsdann setzt man Salzsäure im Überschuß und einen Tropfen Eisenchloridlösung zu. Bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff entsteht Berlinerblau.

Anmerkung: Blausäure ist im Bittermandelöl enthalten und kann deshalb in Benzaldehyd, das aus Bittermandelöl dargestellt wurde, enthalten sein. Das Bittermandelöl selbst kommt gewöhnlich mit der Bezeichnung „blausäurefrei“ oder „blausäurehaltig“ in den Handel. Das blausäurefreie Bittermandelöl ist nicht giftig. Natürliches, blausäurehaltiges Bittermandelöl kann man von künstlichem Benzaldehyd auch durch das Verfahren von Kremel unterscheiden, nach welchem blausäurehaltiges Bittermandelöl Benzoin liefert, künstlicher Benzaldehyd aber nicht. (Pharm. Centralh. **30**, 134.)

Benzoësäure.

$C_6H_5 . CO\,OH$. Molek.-Gew. 122,048.

Von den Benzoësäuren des Handels kommen hier die offizinelle Harzbenzoësäure und die chemisch reine aus Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid und Hippursäure dargestellte Säure in Betracht.

a) Die offizinelle Benzoësäure, die aus Siambenzoë sublimiert sein soll, besteht aus weißlichen bis bräunlichgelben Blättchen oder nadelförmigen Krystallen, die einen seidenartigen Glanz und einen brenzlichen, benzoëartigen Geruch besitzen. Sie schmilzt bei 120° und siedet bei 249°.

Benzoësäure löst sich in 270 Teilen Wasser von 15°, leicht in heißem Wasser, in Äther, Alkohol, Benzin, Benzol, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Sie ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Schüttelt man 0,2 g Benzoësäure während 15 Minuten öfter mit einer Mischung von 1 ccm Normal-Kalilauge und 20 ccm Wasser, filtriert und gibt zum Filtrat einen Tropfen Eisenchloridlösung, so erhält man einen rotbraunen bis schmutzigroten Niederschlag.

Prüfung auf Verunreinigungen. Die offizinelle Benzoësäure muß in siedendem Wasser schmelzen, wenn mehr Säure verwendet wird, als sich in der betreffenden Wassermenge löst. Künstliche Benzoësäure schmilzt unter diesen Umständen nicht.

Anorganische und fremde organische Stoffe: Wird etwa 0,2—0,3 g Benzoësäure in einem Reagensglase erhitzt, so schmilzt sie zuerst zu einer gelben bis bräunlichen Masse und sublimiert dann, wobei kein oder nur ein sehr geringer, brauner Rückstand bleiben darf. Jedenfalls darf keine Verkohlung stattfinden, die auf Zucker, Hippursäure, Weinsäure und Zitronensäure hinweisen würde.

Salizylsäure: Die wässerige Lösung der Benzoësäure mit Eisenchloridlösung versetzt und vom entstandenen Niederschlag abfiltriert, darf keine Violettfärbung zeigen.

Sumatrabenzoësäure, Zimtsäure: 1 g Benzoësäure mit 1 g Kaliumpermanganat und 10 ccm Wasser 10 bis 15 Minuten im verschlossenen Reagensglase im siedenden Wasserbade erwärmt, darf nach dem Abkühlen keinen Geruch nach Bittermandelöl zeigen. (Vergl. auch Schachts Reaktion in Mercks Reag.-Verz. 1903, 127.)

Künstliche Säure: 1 g Benzoësäure soll mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit eine gelbe bis bräunliche Flüssigkeit geben, die auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure wieder ausgeschieden wird. Setzt man zu dieser Mischung 5 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so soll nach 4 Stunden die rote Farbe des letzteren fast vollkommen verschwunden sein.

0,4 g Benzoësäure werden mit 0,6 g chlorfreiem Calciumkarbonat und wenig Wasser gemischt, auf dem Dampfbade eingetrocknet und hierauf geglüht. Wird der Glührückstand mit Salpetersäure und Wasser zu 20 ccm gelöst und mit Silbernitratlösung versetzt, so darf die Flüssigkeit nur schwach opalisierend getrübt werden. Diese Probe, die einen Gehalt von Chlorbenzoësäure nachweisen und damit den Nachweis liefern soll, ob künstliche aus Benzalchlorid, Benzylchlorid, Benzotrichorid etc. dargestellte Benzoësäure zugesetzt wurde oder nicht, hat keinen absoluten Wert. Es sind reine, künstliche Benzoësäuren im Handel, die ebensowenig Chlor enthalten als die aus Harz sublimierte, und ein Zusatz solch einer Säure läßt sich in der Harzbenzoësäure durch obige Reaktion auf Chlor nicht nachweisen. Nur grobe Verfälschungen mit minderwertiger, chlorhaltiger Benzoësäure lassen sich auf diese Art bestimmen. Man hat diese Reaktion bis jetzt beibehalten, weil man lange Zeit die künstliche Benzoësäure nicht frei oder doch annähernd frei von Chlorbenzoësäure darstellen konnte. (Zum Chlornachweis in Benzoësäure siehe Pharm. Centralh. 1899, 183.) H. Hager benutzt zum Nachweis, ob Benzoësäure nur aus Harz sublimiert oder über Harz sublimiert wurde, das sogenannte cyanitierte Eisenchlorid, eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Eisenchlorid und Ferricyankalium, ein Reagens von zweifelhaftem Werte. (Pharm. Centralh. 26, 392.) Es wird nach wie vor dem Lieferanten gegenüber Vertrauenssache sein, ob er die Säure nur aus Harz sublimiert hat, oder ob er künstliche Säure zugesetzt, d. h. ob er künstliche Säure über Harz mitsublimiert hat.

b) Die chemisch reine Benzoësäure unterscheidet sich von der Harzbenzoësäure durch ihre rein weiße Farbe, farblose Lösung in Alkohol und Ammoniakflüssigkeit und den Mangel an brenzlichen Stoffen. Sie schmilzt in siedendem Wasser nicht, schmilzt bei 121,4° und siedet bei 249°.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische und fremde organische Stoffe: 1 g Benzoësäure darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Im Reagensglase erhitzt, muß sie vollständig sublimieren, ohne zu verkohlen. 1 g Benzoësäure muß sich in 20 ccm Schwefelsäure fast ohne Färbung oder doch nur mit gelblicher Farbe auflösen.

Chlorbenzoësäure: 0,4 g Benzoësäure, wie bei Harzbenzoësäure mit Calciumkarbonat geglüht und gelöst, dürfen mit Silbernitratlösung keine oder nach Verlauf von 5 Minuten doch nur eine sehr schwache Opaleszenz zeigen.

Quantitative Bestimmung. Durch Titration mit Kalilauge läßt sich die Reinheit der Benzoësäure kontrollieren. Man löst zu diesem Zwecke

1 g Benzoësäure in 10 ccm Normal-Kalilauge, verdünnt mit 40 ccm Wasser und titriert unter Verwendung von Phenolphtalein mit Normal-Salzsäure. 1 ccm der verbrauchten Normal-Kalilauge entspricht 0,122048 g Benzoësäure.

Brenzkatechin.

$C_6H_4 . \overset{1}{O}H . \overset{2}{O}H$. Molek.-Gew. 110,048.

Brenzkatechin besteht aus farblosen, glänzenden, schwach riechenden, rhombischen Blättchen oder säulenförmigen Krystallen, die sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Wasser lösen. Die wäßrige Lösung reagiert sauer. Es schmilzt bei 104° und siedet bei 240—245°.

Die wäßrige Lösung des Brenzkatechins wird durch Eisenchlorid grün gefärbt; diese Lösung färbt sich mit wenig Natronlauge violett, im Überschuß der letzteren intensiv rot. Silbernitrat wird von Brenzkatechin schon in der Kälte reduziert, Fehlingsche Lösung erst beim Erhitzen. Die wäßrige Lösung wird sowohl von Bleiacetat als auch Bleiessig gefällt. (Unterschied von Resorcin und Hydrochinon. Resorcin wird in wäßriger Lösung durch Bleiessig, nicht aber durch Bleiacetat gefällt; Hydrochinon wird weder durch Bleiessig noch durch Bleiacetat gefällt.)

Farbenreaktionen: Chem. Centralbl. 1898, II, 1282. Pharm. Centralh. **39**, 798. Zsch. f. analyt. Chem. **28**, 252; **34**, 235.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Brenzkatechin darf beim Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen. Phenol: Die wäßrige Lösung (1:10) darf beim Kochen keinen Geruch nach Phenol abgeben.

Fremde organische Stoffe: Brenzkatechin löst sich in Schwefelsäure mit schwacher Rosafärbung, eine Bräunung der Schwefelsäure darf nicht eintreten.

Quantitative Bestimmung. Man löst 0,5 g Brenzkatechin in 50 ccm Wasser und läßt unter Umschwenken allmählich konzentrierte, wäßrige Bleiacetatlösuug zufließen. Nach dem Absetzenlassen des gebildeten, weißen Niederschlages ($C_6H_4O_2Pb$) prüft man mit Bleiacetatlösung, ob in der Lösung keine Fällung mehr erzeugt wird, und sammelt dann den Niederschlag auf einem gewogenen Filter. Man wäscht nochmals mit Wasser aus, trocknet den Niederschlag bei 100° und bringt ihn dann zur Wägung. Zur Kontrolle kann man den Trockenrückstand nach dem Wiegen glühen, mit Salpetersäure lösen und nach dem Verdünnen mit Wasser das Blei als Sulfat fällen und als solches zur Wägung bringen.

1 g $PbC_6H_4O_2$ entspricht 0,349423 g Brenzkatechin, 1 g Bleisulfat entspricht 0,36323 g Brenzkatechin.

Bromoform.

$CHBr_3$. Molek.-Gew. 252,888.

Bromoform ist eine farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit, welche sich sehr schwer in Wasser löst, aber mit Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther in allen Verhältnissen mischbar ist. Reinstes Bromoform hat das spez. Gew. 2,904, schmilzt bei 9° und siedet bei 149—150°. Das offizinelle Bromoform hat das spez. Gew. 2,829—2,833, schmilzt bei 7° und siedet bei 148—150°. Letzteres, das Bromoform des Deutschen Arzneibuches, enthält etwa 4 Proz. Alkohol, wodurch es haltbarer ist als das alkoholfreie, weshalb aber der Siedepunkt, Schmelzpunkt und das spez. Gew. niedriger ist. Bromoform mit etwa 1 Proz. Alkohol hat das spez. Gew. 2,885.

Nicht flüchtige Stoffe: 20 ccm Bromoform müssen beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Brom: Bromoform muß vollkommen farblos sein. Schüttelt man 5 ccm Bromoform mit 5 ccm Wasser und 1 ccm Jodzinkstärkelösung, so soll weder das Bromoform gefärbt noch die Stärkelösung sofort gebläut werden.

Bromwasserstoff: Schüttelt man 10 ccm Bromoform mit 10 ccm Wasser, so darf das abgehobene Wasser blaues Lackmuspapier nicht sofort röten. Schichtet man das abgehobene Wasser vorsichtig über Silbernitratlösung, so darf an der Berührungsstelle kein trüber Ring entstehen.

Fremde organische Stoffe: Schüttelt man in einem mit Schwefelsäure gespülten Glaszylinder 10 ccm Bromoform mit 10 ccm Schwefelsäure, so darf sich letztere innerhalb 10 Minuten nicht färben.

Aldehyde: Schüttelt man 20 ccm Bromoform mit 10 ccm Wasser, so darf das abgehobene Wasser nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit und Silbernitratlösung wenigstens eine halbe Stunde lang keine Reduktionserscheinung des Silbernitrats hervorrufen.

Chinin.

$C_{20}H_{24}O_2N_2$. Molek.-Gew. 324,272.

Das reine Chinin kommt meist als Hydrat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2O$ in den Handel. Es ist ein weißes, krystallinisches, bitterschmeckendes Pulver, das an der Luft leicht verwittert, sein Wasser aber nur bei langsamem Trocknen bei 100° vollkommen verliert. Das Hydrat schmilzt bei 57°.

Das wasserfreie Chinin dagegen, das man durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln erhält,

schmilzt bei 174,6°. Zur Prüfung auf Reinheit verfährt man wie bei Chininsulfat, eventuell führt man dasselbe erst in das Sulfat über.

Die freie Base kann in alkoholischer Lösung mit Lackmoid titrimetrisch bestimmt werden. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure entspricht 0,0324272 g Chinin (wasserfrei) oder 0,037832 g Chinin + 3 H_2O. Vergl. Zsch. f. angew. Chem. 1903, 449 u. 468.

Chininsulfat [$(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2H_2SO_4 + 8H_2O$, Molek.-Gew. 890,748] besteht aus feinen, weißen Nadeln von bitterem Geschmack, bei 15° löslich in 800 Teilen Wasser, 100 Teilen Alkohol und 40 Teilen Glyzerin, fast unlöslich in Chloroform und Äther; löslich in 25 Teilen siedendem Wasser und 6 Teilen siedendem Alkohol.

Die kaltgesättigte Lösung des Chininsulfats zeigt keine Fluoreszenz, wohl aber auf Zusatz von Schwefelsäure. 10 ccm der wäßrigen Lösung, mit 2 ccm Chlorwasser gemischt und mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt, werden grün gefärbt. (Identitätsreaktionen siehe Mercks Reag.-Verz. 1903, 163 u. Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 477.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische und organische Stoffe: 1 g Chininsulfat muß ohne Rückstand verbrennen. Mit Salpetersäure oder Schwefelsäure durchfeuchtet, darf sich das Salz kaum färben. Löst man 1 g Chininsulfat bei 40—50° in 7 ccm einer Mischung von 2 Volum. Chloroform und 1 Volum. absolutem Alkohol auf, so muß eine klare Lösung entstehen, die sich beim Erkalten nicht trübt.

Saures schwefelsaures Chinin: Die kaltgesättigte, wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier neutral oder schwach alkalisch.

Chininhydrochlorid: Die kaltgesättigte, wäßrige Lösung darf durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Salizylsäure: Dieselbe Lösung darf durch Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt werden.

Fremde Chinaalkaloide: Man übergießt 2 g bei 40—50° vollständig verwittertes Chininsulfat mit 20 ccm Wasser und stellt die Mischung eine halbe Stunde lang unter öfterem Umschütteln in ein Wasserbad von 60—65°. Hierauf kühlt man die Mischung auf 15° ab und läßt sie bei dieser Temperatur 2 Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen, worauf man sie durch ein trockenes Leinwandstückchen abpreßt und die erhaltene Flüssigkeit durch ein kleines Filter filtriert. 5 ccm des 15° zeigenden Filtrats werden allmählich mit Ammoniakflüssigkeit (von 15° und 0,96 spez. Gew.) versetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Zu dieser Auflösung sollen nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit gebraucht werden.

Außer dieser Kernerschen Methode, die für gewöhnlich genügt, kann man sich der Methode von C. Hielbig (Pharm. Zeitschr. f. Rußland 27, 257 oder Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, 120.) bedienen, besonders

wenn es von Interesse ist, welches der Chinaalkaloide als Verunreinigung vorhanden ist. Quantitativ arbeitet man nach W. Koppeschaar (Zsch. f. anal. Chem. **24**, 362), der 1. die Herapathitmethode, 2. die Trennung mittels Äther und 3. die optische Methode vorschlägt. (Siehe auch O. Hesse, Annal. d. Chem. **243**, 131.)

Da eine Verunreinigung des Chininsulfats durch andere Chinabasen meistens aus Cinchonidin besteht, bei dessen Abwesenheit man sich für gewöhnlich auch die Prüfung auf andere Basen schenken kann, so mögen hier zwei einfache Methoden wiedergegeben werden:

In einem geräumigen Reagensglase übergießt man 0,7 g Chininsulfat mit 20 Tropfen verdünnter Salzsäure und 7 ccm Wasser, gibt 7 ccm krystallisiertes, thiophenfreies Benzol zu und erwärmt im Wasserbade auf 60—70°. Nach Zusatz von 3 ccm Ammoniakflüssigkeit wird die Mischung gut durchgeschüttelt, in einen kleinen Scheidetrichter gegossen und nach dem Absetzen der wäßrigen Flüssigkeit letztere abgelassen. Man läßt die Benzollösung etwa eine halbe Stunde bis zum Auskrystallisieren des Chinins stehen, filtriert durch ein trocknes Filter und läßt das Filtrat nochmals bis zum Krystallisieren stehen. Hat das zu prüfende Chininsulfat 1 Proz. Cinchonidin, so kann man nach 3—4 Stunden neben dem eventuell noch auskrystallisierten Chinin (rhombische Krystalle) federartige Gruppen feiner Nadeln erkennen, wozu man sich am besten der Lupe bedient. War mehr Cinchonidin vorhanden, so erfolgt die Ausscheidung dieser Nadeln schneller und reichlicher (bei 5 Proz. etwa in $^1/_2$ Stunde), war weniger als 1 Proz. vorhanden, so erfolgt die Ausscheidung erst bei langsamem Verdunsten der Lösung in einigen Tagen. Um Täuschungen zu vermeiden, ist es nötig, die Krystalle in der Flüssigkeit zu beobachten, da im oberen Teile des Reagensglases sich Krystalle beim Verdunsten des Benzols abscheiden. (Wood und Barret, Chemical News **48**, 3.)

Einfach ist auch folgende Prüfung:

Man löst 4 g Chininsulfat in 120 ccm siedendem Wasser und läßt die Lösung unter öfterem Umschütteln auf 50° erkalten. Hierauf filtriert man vom ausgeschiedenen Chininsulfat ab, dampft das Filtrat auf 10 ccm ein, bringt es in eine kleine Stöpselflasche und schüttelt es nach dem Erkalten mit 10 ccm Äther und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit. Nachdem das Ganze 24 Stunden lang an einem kühlen Orte gestanden, sammelt man die ausgeschiedenen cinchonidin- eventuell auch cinchoninhaltigen Chininkrystalle auf einem gewogenen Filter, wäscht mit wenig Äther und trocknet bei 100°. Sie dürfen nicht mehr als 0,12 g wiegen.

Wassergehalt: Das Deutsche Arzneibuch verlangt, daß das Chininsulfat bei 100° getrocknet nicht mehr als 15 Proz. Wasser verliert, was einem Salze mit $7^1/_2$ aq entsprechen würde. Über die Bestimmung des Wassergehaltes siehe auch weiter unten bei Chininhydrochlorid.

Chininhydrochlorid ($C_{20}H_{24}O_2N_2HCl + 2H_2O$, Molek.-Gew.: 396,766), das nach dem Sulfat das wichtigste und gebräuchlichste Chininsalz ist, besteht aus weißen, oft büschelförmig vereinigten Nadeln, die sich bei 15° in 34 Teilen Wasser und in 3 Teilen Alkohol lösen. Die Lösungen fluoreszieren nicht.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: wie beim Sulfat.

Saures Chininhydrochlorid: wie beim Sulfat. (Für gewöhnlich reagiert die Lösung des Handelspräparates gegen Lackmuspapier schwach alkalisch.)

Chininsulfat: Die wäßrige Lösung (1:50) darf durch Chlorbaryumlösung nur sehr schwach getrübt werden.

Baryumchlorid: Die wäßrige Lösung (1:50) darf durch Schwefelsäure nicht verändert werden.

Wassergehalt: Trocknet man Chininhydrochlorid bei 100°, so darf es nicht mehr als 9 Proz. an Gewicht verlieren. Schneller kann man sich über den Krystallwassergehalt des Chininhydrochlorids orientieren, wenn man dasselbe in folgender Weise maßanalytisch bestimmt: In eine Glasstöpselflasche (von 150 ccm Rauminhalt) gibt man 100 ccm absoluten Alkohol und einige Tropfen einer 1-proz., wäßrigen Poirriers Blau-Lösung und läßt tropfenweise $^1/_5$ Norm.-Kalilauge zufließen, bis die blaue Farbe der Lösung in Rot übergegangen ist und auch beim Schütteln in verschlossener Flasche nicht mehr in Blau zurückgeht. Alsdann gibt man 1 g Chininhydrochlorid zu, wobei die blaue Farbe zurückkehrt. Auf Zusatz von 12,6 ccm $^1/_5$ Norm.-Kalilauge darf dieselbe noch nicht in Rot umschlagen, wenn das Präparat nicht mehr als 9 Proz. Wasser enthält. Eventuell läßt sich durch Austitrieren auf Rotfärbung bestimmen, wie stark das untersuchte Salz verwittert ist. Nach jedem Zusatz von Lauge ist die Flasche zu verschließen, da sonst durch den Kohlensäuregehalt der Luft Fehler entstehen können. (Der Indikator ist sehr säureempfindlich, wodurch es auch ermöglicht wird, die an Chinin gebundene Mineralsäure mit Lauge wie eine freie Säure zu titrieren. Näheres siehe Zsch. f. angew. Chem. 1903, 469.) Verwendet man unter oben genannten Bedingungen 1 g Chininsulfat, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, in der man aber den Farbenumschlag ebenfalls gut erkennen kann. Letzterer darf bei richtigem Wassergehalt nicht vor Zugabe von 11,2 ccm $^1/_5$ Norm.-Kalilauge erfolgen.

Fremde Chinaalkaloide: 2 g Chininhydrochlorid löse man in einer Porzellanschale in 20 ccm Wasser bei 60°, gebe 1 g zerriebenes, nicht verwittertes Natriumsulfat zu und arbeite mit einem Pistill die Masse gut durch. Nach dem Erkalten stelle man die Schale in Wasser von 15°, lasse eine halbe Stunde bei dieser Temperatur stehen, filtriere

durch ein trockenes Filter von 7 cm Durchmesser und prüfe 5 ccm des Filtrates nach Kerner wie beim Sulfat.

Andere Chininsalze prüft man mit Berücksichtigung ihres sauren oder neutralen Charakters und des betreffenden Säurerestes wie das Sulfat oder Chlorid, indem man sie nötigenfalls in letztere überführt.

Chloralhydrat.

$C Cl_3 . COH . H_2O$. Molek.-Gew. 165,374.

Chloralhydrat besteht aus farblosen, durchsichtigen, monoklinen Krystallen, die bei 58° schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, langsam und weniger leicht in Benzol, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer, in anderen Lösungsmitteln reagiert Chloralhydrat neutral.

Übergießt man Chloralhydrat mit Kalilauge, so tritt Chloroformgeruch auf. (Identitäts- und Farbenreaktionen des Chloralhydrats siehe Mercks Reag.-Verz. 1903, 163.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Chloralhydrat darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Salzsäure: Die alkoholische Lösung des Chloralhydrats (1 : 10) darf durch Silbernitratlösung nicht sofort verändert werden und darf blaues Lackmuspapier nicht röten.

Chloralalkoholat: Übergießt man 5 g Chloralhydrat mit 5 ccm farbloser Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, so darf auch bei gelindem Erwärmen keine Gelbfärbung eintreten. Das Deutsche Arzneibuch gibt folgende Prüfung an: „0,2 g Chloralhydrat sollen beim vorsichtigen Erhitzen in offener Schale brennbare Dämpfe nicht entwickeln.“ Da letztere Probe zuweilen zu Irrtümern Veranlassung gibt, ist die Probe mit Salpetersäure vorzuziehen.

Fremde organische Stoffe: 1 g Chloralhydrat, in einem mit Schwefelsäure gespülten Glase mit 10 ccm Schwefelsäure geschüttelt, darf letztere innerhalb einer Stunde nicht färben.

Quantitative Bestimmung. Chloralhydrat setzt sich schon in der Kälte mit Kalilauge quantitativ in Chloroform und ameisensaures Kalium um:

$$C Cl_3 . COH . H_2O + KOH = CH Cl_3 + HCO . OK + H_2O.$$

5 g Chloralhydrat löst man in 50 ccm Norm.-Kalilauge, gibt Phenolphtalein zu und titriert das überschüssige Kali sofort mit Norm.-Salzsäure. Die zur Umsetzung verbrauchten ccm Kalilauge multipliziert man mit 0,165374, um die in 5 g der angewendeten Substanz enthaltene Menge Chloralhydrat zu erhalten. Enthält das Chloralhydrat etwas freie Salzsäure, so gibt man 10 g in einen 100 ccm Maßkolben, setzt 0,5 g Calciumkarbonat und 50 ccm Wasser zu und schüttelt einige Minuten

gut durch. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt gut und filtriert. 50 ccm des Filtrates gibt man in 50 ccm Norm.-Kalilauge und verfährt, wie oben angegeben.

Chloroform.

$CH Cl_3$. Molek.-Gew. 119,358.

Chloroform ist eine klare, farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche. Reinstes Chloroform hat das spez. Gew. 1,502 und den Siedepunkt 62°. Das Chloroform, wie es zu medizinischen Zwecken verwendet wird, soll nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches das spez. Gew. 1,485—1,489 und den Siedepunkt 60—62° haben. Der niedrigere Siedepunkt und das niedrigere spez. Gew. haben ihren Grund in einem Gehalt von zirka 1 Proz. Alkohol, wodurch das Präparat haltbarer wird.

Chloroform löst sich nur wenig in Wasser (in etwa 150 Teilen), leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, in fetten und ätherischen Ölen. Erwärmt man Chloroform mit Kalilauge und einem Anilinsalz, so tritt der widerliche Isonitrilgeruch auf.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: 20 ccm Chloroform dürfen beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Salzsäure: Schüttelt man 20 ccm Chloroform mit 10 ccm Wasser, so darf das abgehobene Wasser blaues Lackmuspapier nicht röten und über Silbernitratlösung geschichtet an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten keinen trüben Ring zeigen.

Chlor: Schüttelt man 5 ccm Chloroform mit 3 ccm Wasser und 2 ccm Jodzinkstärkelösung, so darf weder das Chloroform gefärbt noch die Stärkelösung gebläut werden.

Fremde organische Stoffe: Schüttelt man 20 ccm Chloroform mit 15 ccm Schwefelsäure, so darf sich letztere innerhalb einer Stunde nicht färben. (Über die Aufbewahrung des Narkose-Chloroforms vergl. Mercks Jahresberichte 1902, 43.)

Chlorkohlenstoff: Chloroform soll nicht erstickend riechen. 20 ccm Chloroform versetzt man mit einer Lösung von 3 Tropfen Anilin in 5 ccm Benzol. Bei Anwesenheit von Chlorkohlenstoff entsteht eine Trübung oder ein krystallinischer Niederschlag von Phenylharnstoff. (Scholvien, Pharm. Centralh. 34, 611.)

Alkohol: Alkoholfreies Chloroform darf Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben. Einen größeren Gehalt von Alkohol kann man nach H. Hager durch Ausschütteln von Chloroform mit einer Mischung von 4 Volum Glyzerin und 1 Volum Wasser in einem graduierten Zylinder ermitteln.

Aldehyd: Setzt man zu 10 ccm Chloroform 1 ccm Neßlers Reagens, so darf sich letzteres nicht färben. Bei Anwesenheit von Aldehyd tritt eine braunrote Färbung oder ein grauer Niederschlag auf. Auch beim Schütteln von Chloroform mit Silbernitratlösung erkennt man Aldehyd an der Braunfärbung der Silberlösung.

Quantitative Bestimmung. Eine volumetrische Bestimmung von Chloroform beschreibt L. de Saint-Martin in Compt. rend. **106**, 492.

Essigäther.

$C_2H_5 . CO . O CH_3$. Molek.-Gew. 88,064.

Essigäther ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigentümlichem, erfrischendem Geruch. Er mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform und mit 17 Teilen Wasser.

Vollkommen reiner, wasser- und alkoholfreier Essigäther hat das spez. Gewicht 0,9068 und siedet bei 77°. Das reine Handelsprodukt, wie es auch arzneilich Verwendung findet, hat das spez. Gewicht 0,900 bis 0,904 und siedet bei 74—76°. Letzteres enthält noch Spuren von Wasser und Alkohol.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: 50 ccm Essigäther dürfen beim Verdunsten auf dem Wasserbade keinen Rückstand hinterlassen.

Freie Säure (Essigsäure): Wirft man ein Stückchen blaues Lackmuspapier in Essigäther, so darf es nicht sofort gerötet werden.

Amylverbindungen und Buttersäureester: Übergießt man Filtrierpapier mit Essigäther und läßt bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so darf kein Geruch nach fremden Estern auftreten, sobald der Geruch nach Essigäther verschwunden ist.

Amylalkohol und organische Verunreinigungen: Schichtet man einige ccm Essigäther über Schwefelsäure, so darf an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone entstehen.

Wasser und Alkohol: Schüttelt man 25 ccm Essigäther mit 25 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung eine Minute lang kräftig durch, so darf eine kaum merkliche Zunahme der Chlorcalciumlösung stattfinden.

Anmerkung: Schüttelt man mit Wasser aus, so nimmt das Volumen des Wassers um 2—2,5 ccm zu, infolge Aufnahme von Essigäther, aber auch der Essigäther nimmt Wasser auf. Die Benützung einer kaltgesättigten Chlorcalciumlösung in Wasser läßt eine bessere Beurteilung des Wasser- oder Alkoholgehaltes zu, da Wasser und Alkohol vollständig von der Chlorcalciumlösung aufgenommen werden. Ein mehr als zulässiger Wassergehalt ist auch an der trüben Löslichkeit in Benzol

kenntlich. 1 ccm (offizineller) Essigäther muß sich in 10 ccm Benzol klar lösen. Vollkommen wasserfreier Essigäther mischt sich auch mit offizinellem Paraffinöl klar.

Essigsäure.

$CH_3 . CO OH$. Molek.-Gew. 60,032.

Reine Essigsäure kommt im Handel in verschiedener Stärke vor. Die beiden wichtigsten Sorten sind die 96-proz. mit dem spez. Gew. 1,064, wie sie vom Deutschen Arzneibuch vorgeschrieben wird, und die 99-proz. Säure, der sogenannte Eisessig oder Acid. acetic. glaciale mit dem spez. Gew. 1,060. Beide Sorten, wie auch die weniger konzentrierten Sorten des Handels, müssen die unten angegebenen Proben aushalten, wenn sie für rein gelten sollen.

Die konzentrierte Essigsäure ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, welche bei niedriger Temperatur (etwa bei 10°) erstarrt und bei 117° siedet. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe und nicht flüchtige organische Stoffe: 50 g Essigsäure dürfen beim Verdunsten nicht mehr als 1 mg Rückstand hinterlassen.

Metalle und Erden: 20 g Essigsäure, mit 80 g Wasser verdünnt, dürfen mit Schwefelwasserstoffwasser keine Braunfärbung zeigen. 10 g Essigsäure, mit 90 g Wasser verdünnt, müssen, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt, auch nach längerem Stehen in der Wärme auf Zusatz von Schwefelammon und Ammonoxalatlösung unverändert bleiben.

Arsen: 2 ccm Essigsäure, mit 6 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, dürfen innerhalb einer Stunde keine Färbung zeigen. Besser als Zinnchlorürlösung (Bettendorfs Reagens), welches meistens schwach gelblich gefärbt ist, verwendet man eine Lösung von unterphosphorigsaurem Natrium in Salzsäure. Man stellt letztere her, indem man 1 Teil unterphosphorigsaures Natrium mit 2 Teilen Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 anreibt und nach 10 Minuten durch Glaswolle von gebildetem Chlornatrium abfiltriert. Dieses Reagens ist vollkommen farblos und empfindlicher als Zinnchlorürlösung.

Schwefelsäure: Eine zum Sieden erhitzte Lösung von 10 g Essigsäure in 150 ccm Wasser darf nach Zusatz von Chlorbaryumlösung auch nach mehrstündigem Stehen keine Bildung von Baryumsulfat erkennen lassen.

Salzsäure: Eine Lösung von 5 g Essigsäure in 50 ccm Wasser darf nach Zugabe von Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Empyreuma und schweflige Säure: 3 ccm $^1/_{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung, mit 15 ccm Wasser verdünnt, dürfen innerhalb $^1/_4$ Stunde durch 5 g Essigsäure nicht entfärbt werden. Eine frisch bereitete Mischung von Essigsäure und Schwefelwasserstoffwasser muß klar sein.

Die zu technischen Zwecken, wie z. B. in der Farbenindustrie, verwendete Essigsäure hat nur geringeren Anforderungen zu entsprechen, und muß man in diesem Falle die oben angegebenen Prüfungen entsprechend abschwächen. Für eine solche Säure kommt in erster Linie der Gehalt in Betracht, der durch Titrieren zu bestimmen ist.

Quantitative Bestimmung.

1. Durch Titration: Die mit Wasser verdünnte Essigsäure titriert man mit Normal-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator. 1 ccm Normal-Kalilauge entspricht 0,060032 g Essigsäure.
2. Eine gasvolumetrische Bestimmung beschreibt H. Kux in der Ztschr. f. analyt. Chem. **32**, 138.
3. Durch Bestimmung des spez. Gewichtes unter Benützung der Tabelle von Oudemann: Beim Mischen der konzentrierten Essigsäure mit Wasser tritt eine Kontraktion ein und ein dadurch bewirktes Steigen des spez. Gewichtes, dessen Maximum dem Hydrate $C_2H_4O_2 + H_2O$ der Orthoessigsäure [$CH_3C(OH)_3$] entspricht. Letzteres enthält 77 Proz. Säure und hat das spez. Gewicht 1,0748. Bei weiterem Verdünnen mit Wasser nimmt dann das spez. Gewicht wieder ab, so daß eine 51-proz. Säure fast dasselbe spez. Gewicht hat wie eine 97-proz. Das spez. Gewicht über 1,0553 entspricht zwei Säuren von verschiedener Stärke. Man bestimmt deshalb das spez. Gewicht der zu untersuchenden Säure und, wenn sie ein spez. Gewicht über 1,0553 hat, verdünnt man sie mit nicht zu viel Wasser. Nimmt das spez. Gewicht zu, so war die Säure stärker als 77 Prozent, nimmt sie ab, so war sie schwächer als 77 Prozent. Das Übrige ist aus der umstehenden Tabelle ersichtlich.

Das wichtigste Rohprodukt für die Essigsäurefabrikation ist das ***technische Calciumacetat,*** das sich, mehr oder weniger mit Calciumkarbonat, empyreumatischen und zersetzten organischen Stoffen verunreinigt, als eine graue bis braune Masse im Handel befindet. Für seine Wertbestimmung ist der Gehalt an reinem essigsauren Kalk bezw. an Essigsäure maßgebend, weshalb man sich bei seiner Prüfung auf die Bestimmung des Essigsäuregehaltes beschränken kann, die nach Fresenius (Zeitschr. für analyt. Chem. 1866, 315 und 1875, 172) durch Destillation mit Phosphorsäure in folgender Weise vorgenommen wird.

Volumgewicht der Essigsäure bei 15° nach Oudemann.

Vol.-Gew.	Proz.	Vol.-Gew.	Proz.	Vol.-Gew.	Proz.	Vol.-Gew.	Proz.
1·0007	1	1·0363	26	1·0623	51	1·0747	76
1·0022	2	1·0375	27	1·0631	52	1·0748	77
1·0037	3	1·0388	28	1·0638	53	1·0748	78
1·0052	4	1·0400	29	1·0646	54	1·0748	79
1·0067	5	1·0412	30	1·0653	55	1·0748	80
1·0083	6	1·0424	31	1·0660	56	1·0747	81
1·0098	7	1·0436	32	1·0666	57	1·0746	82
1·0113	8	1·0447	33	1·0673	58	1·0744	83
1·0127	9	1·0459	34	1·0679	59	1·0742	84
1·0142	10	1·0470	35	1·0685	60	1·0739	85
1·0157	11	1·0481	36	1·0691	61	1·0736	86
1·0171	12	1·0492	37	1·0697	62	1·0731	87
1·0185	13	1·0502	38	1·0702	63	1·0726	88
1·0200	14	1·0513	39	1·0707	64	1·0720	89
1·0214	15	1·0523	40	1·0712	65	1·0713	90
1·0228	16	1·0533	41	1·0717	66	1·0705	91
1·0242	17	1·0543	42	1·0721	67	1·0696	92
1·0256	18	1·0552	43	1·0725	68	1·0686	93
1·0270	19	1·0562	44	1·0729	69	1·0674	94
1·0284	20	1·0571	45	1·0733	70	1·0660	95
1·0298	21	1·0580	46	1·0737	71	1·0644	96
1·0311	22	1·0589	47	1·0740	72	1·0625	97
1·0324	23	1·0598	48	1·0742	73	1·0604	98
1·0337	24	1·0607	49	1·0744	74	1·0580	99
1·0350	25	1·0615	50	1·0746	75	1·0553	100

In eine tubulierte Retorte von geeigneter Größe, deren Hals man in stumpfem Winkel gebogen und mit einem Liebigschen Kühler luftdicht verbunden hat, gibt man 5 g. des zu prüfenden Calciumacetates, setzt 50 ccm Wasser und 50 ccm Phosphorsäure (frei von flüchtigen Säuren) vom spez. Gewicht 1,2 zu und erhitzt die Mischung auf dem Sandbade, bis fast alle flüchtigen Teile derselben überdestilliert sind, d. h. bis fast zur Trockne. Das Destillat wird unter sorgfältiger Vermeidung von Verlusten in einem 250 ccm fassenden Maßkölbchen aufgefangen. Nach dem Erkalten des Retorteninhaltes fügt man zu dem Rückstand 50 ccm Wasser und destilliert abermals bis fast zur Trockne ab. Dieselbe Operation wird dann noch ein drittes Mal ausgeführt und hierauf das gesamte Destillat mit Wasser auf 250 ccm ergänzt. 50 ccm dieser Mischung titriert man mit Normal-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtalein. Es entspricht 1 ccm Normal-Natronlauge 0,060032 g Essigsäure oder

0,079074 g Calciumacetat. Die verbrauchte Anzahl ccm Natronlauge, mit 6,0032 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt des untersuchten Präparates an Essigsäure (CH_3 COOH), mit 7,9074 multipliziert, den Prozentgehalt an wasserfreiem Calciumacetat [Ca $(C_2 H_3 O_2)_2$].

Die dreifache Destillation, wie sie oben angegeben ist, läßt sich durch eine Abänderung des Verfahrens umgehen. Zu diesem Zwecke verbindet man die tubulierte Retorte mit einem Dampfkesselchen oder in Ermangelung eines solchen mit einem geeigneten Glaskolben in der Art, daß die Zuleitung des Dampfes zur Retorte jederzeit bewerkstelligt oder unterbrochen werden kann. Der Dampf selbst muß mittels eines gebogenen Glasrohres bis auf den Boden der Retorte geleitet werden können. Sobald nun die oben erwähnte Mischung durch Erhitzen auf dem Sandbade den größten Teil ihrer flüchtigen Stoffe durch Abdestillieren abgegeben hat, läßt man Dampf durch den dicklichen Rückstand streichen und vermindert gleichzeitig das Erhitzen des Sandbades. Als Vorlage benützt man bei der Dampfdestillation ein Maßkölbchen von 500 ccm. Die Destillation wird unterbrochen, sobald die übergehenden Tropfen nicht mehr sauer reagieren, das Maßkölbchen wird alsdann bis zur Marke mit Wasser gefüllt und der Inhalt desselben durch Umschütteln gemischt. Bei Verwendung von 5 g essigsaurem Kalk und der obigen Berechnung titriert man 100 ccm der so erhaltenen Essigsäurelösung.

Bei dieser Essigsäurebestimmungsmethode werden die im essigsauren Kalk enthaltenen kleinen Mengen von homologen Säuren (Propionsäure, Buttersäure etc.) mit der Essigsäure mitbestimmt und als solche in Rechnung gebracht, was für die Technik für gewöhnlich nicht von Belang ist. Sollte aber ein besonderer Wert auf die Eruierung dieser Säuren gelegt werden, so empfiehlt sich das von E. Luck (Zeitschr. für analyt. Chem. 1871, 184) angegebene Prüfungsverfahren, das auf der verschiedenen Löslichkeit der Baryumsalze der genannten Säuren in absolutem Alkohol beruht.

Das in der beschriebenen Weise erhaltene Destillat wird mit Baryumhydroxyd neutralisiert, zur Trockne verdampft und mit 800 ccm absolutem Alkohol ausgekocht. Die so erhaltene Lösung, welche die Baryumsalze der homologen Säuren und auf 100 ccm 0,0284 g Baryumacetat enthält, wird nach dem Erkalten filtriert und nach dem Verdunsten des Alkohols in wäßriger Lösung das Baryum durch Schwefelsäure gefällt und als Baryumsulfat zur Wägung gebracht. Von dem gefundenen Gewichte des letzteren wird als Korrektur für das in 800 ccm Alkohol in Lösung gegangene Baryumacetat 0,2072 g in Abzug gebracht und die so restierende Menge Baryumsulfat auf essigsauren Kalk umgerechnet. (1 g Baryumsulfat = 0,6774 g Calciumacetat.) Die so gefundene Menge Calciumacetat wird von der durch Titrierung gefundenen Menge abgezogen.

Enthält der zu prüfende essigsaure Kalk. bemerkenswerte Mengen von Chlorcalcium, so ist das bei dem beschriebenen Verfahren erhaltene Destillat salzsäurehaltig. Man prüft dasselbe daher, indem man einen Teil desselben mit Salpetersäure und Silbernitratlösung versetzt. Entsteht nur eine schwache Opaleszenz, so kann von der Berücksichtigung der minimalen Salzsäurespuren abgesehen werden, tritt aber auf Zusatz von Silbernitrat ein Niederschlag von Chlorsilber ein, so muß der Gehalt des Destillates an Salzsäure titrimetrisch mit Normal-Silbernitratlösung oder durch Wägung des entstandenen Chlorsilbers festgestellt und in Rechnung gebracht werden.

Formaldehyd.

HCHO. Molek.-Gew. 30,016

Formaldehyd ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischen läßt. Das spez. Gewicht der Handelsware schwankt je nach dem Gehalt von Formaldehyd und Methylalkohol zwischen 1,08 und 1,095, der Gehalt an Formaldehyd zwischen 35 und 40 Proz. Die reinste Handelsware ist die für medizinische Zwecke verwendete. Das Deutsche Arzneibuch verlangt ein spez. Gew. von 1,079—1,081 und etwa 35 Proz. Formaldehyd. Das spez. Gew. allein gibt keinen verlässigen Aufschluß über den Gehalt oder die Stärke des Formaldehyds, da der Formaldehyd des Handels immer etwas Methylalkohol enthält, von dem das spez. Gew. herabgedrückt wird. Unter 1,079 soll ein guter haltbarer Formaldehyd für gewöhnlich nicht haben. Die sog. Pharmakopoeware hat bis zu 15 Proz. Methylalkohol, der 40-prozentige Formaldehyd bis zu 20 Proz. Methylalkohol. Bei einem Präparate, das weniger Methylalkohol enthält, ist man der Eventualität ausgesetzt, daß sich bei niedriger Temperatur Paraformaldehyd ausscheidet. (Vergl. Mercks Jahresberichte XVII, 79.) Über quantitative Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd siehe Zsch. analyt. Chem. **43**, 387 und 401 oder Zsch. angew. Chem. 1904, 673.

Ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung werden durch Formaldehyd reduziert; fuchsinschweflige Säure wird durch Formaldehyd intensiv gerötet; die ammoniakalische Formaldehydlösung gibt mit Bromwasser einen weißen Niederschlag (Hexamethylentetraminbromid). Beim Verdampfen des Formaldehyds auf dem Wasserbade hinterbleibt eine weiße, amorphe Masse (Trioxymethylen), die in Wasser unlöslich ist und bei stäkerem Erhitzen sich vollständig verflüchtigt. Wird Formaldehyd mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade erhitzt, so bleibt ein weißer, krystallinischer Rückstand (Hexamethylentetramin), der sich in Wasser leicht löst.

Prüfung auf Verunreinigungen. Freie Säure: 10 ccm Formaldehyd, mit 10 Tropfen Normal-Kalilauge versetzt, darf keine saure Reaktion zeigen. Zuweilen enthält der Formaldehyd bis zu 0,2 Proz. Ameisensäure.

Salzsäure: Mit Silbernitratlösung versetzt, darf Formaldehyd höchstens eine sehr geringe Opaleszenz zeigen, mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, darf er sich mit Silbernitratlösung nicht verändern.

Schwefelsäure: Mit Baryumchloridlösung versetzt, darf sich Formaldehyd nicht verändern.

Schwermetalle: Mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, darf sich Formaldehyd nicht färben. Geringere Handelssorten enthalten zuweilen bis zu 0,01 Proz. Kupferoxyd, halten diese Probe also nicht aus.

Anorganische Salze: Werden 5 ccm Formaldehyd verdunstet und bei Luftzutritt geglüht, so darf kein wägbarer Rückstand bleiben. Oft enthält auch der reinste Formaldehyd minimale Spuren von Eisen.

Quantitative Bestimmung. Siehe unter „Organische Farbstoffe, von Prof. Dr. R. Gnehm“ in diesem Bande.

Gallussäure.

$C_6H_2(OH)_3CO\,OH + H_2O$. Molek.-Gew. 188,064.

Reine Gallussäure kommt in farblosen oder schwach gelblich gefärbten Nadeln oder Prismen in den Handel, die einen säuerlichen, zusammenziehenden Geschmack besitzen und bei 220° unter langsamer Zersetzung schmelzen. Gallussäure löst sich in 130 Teilen Wasser von 15° und in 3 Teilen siedendem Wasser, in 5 Teilen Alkohol, 40 Teilen Äther und 10 Teilen Glyzerin.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung der Gallussäure einen blauschwarzen Niederschlag. Die mit überschüssigem Alkali versetzte, wäßrige Lösung wird beim Stehen an der Luft rotbraun bis schwarz. Durch Cyankalium wird die wäßrige Lösung rot gefärbt.

(Unterscheidungsreaktionen von Gallus- und Gerbsäure siehe Zsch. f. analyt. Chem. **28**, 103, 351; **31**, 88; **35**, 590; Chem.-Ztg. 1889 Rep. 39 und 1890 Rep. 191; Pharm. Centralh. 1899, 302 und Mercks Reag.-Verz. 1903, 165.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Gallussäure darf beim Verbrennen an der Luft keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure: Die heiße, wäßrige Lösung der Gallussäure (1 : 20) darf durch Baryumchloridlösung nicht verändert werden, oder es darf nur eine sehr geringe Opaleszenz eintreten.

Wassergehalt: Trocknet man Gallussäure bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf sie nicht mehr als 10 Proz. an Gewicht abnehmen

Oxydationsprodukte: Die wäßrige Lösung 1 : 20 muß fast farblos sein oder darf doch nur wenig gelbbräunlich gefärbt sein.

Gerbsäure: Die wäßrige Lösung von Gallussäure darf durch Eiweiß- oder Gelatinelösung nicht gefällt werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäure in Gallussäure bedient man sich der von Dreaper (Journ. of the Soc. of Chem. Industry **12**, 412.) angegebenen Methode. Zu diesem Zwecke löst man 5 g der zu untersuchenden Gallussäure in 1 Liter Wasser. 100 ccm dieser Lösung versetzt man mit etwa 1 g in Wasser aufgeschlämmten Baryumkarbonats (zur Bindung der bei der Operation frei werdenden Schwefelsäure), erhitzt auf 90° und läßt so lange $^1/_4$ N.-Kupfersulfatlösung zufließen, bis Kupfer in der Lösung durch Ferrocyankalium nachweisbar ist. Den Nachweis, ob Kupfer im Überschuß vorhanden ist, führt man durch Tüpfelreaktionen aus, indem man einen Tropfen der Lösung auf Filtrierpapier gibt und einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung zufließen läßt. Braunfärbung zeigt das Ende der Titration an. Hat man so in 100 ccm obiger Lösung (d. i. für 0,5 g Substanz) den Verbrauch an Kupferlösung für Gallussäure und Gerbsäure zusammen bestimmt, so fällt man in 200 ccm derselben Lösung die Gerbsäure durch Gelatinelösung, indem man 28,6 ccm 2-proz. Gelatinelösung zugibt, die Mischung mit Kochsalz sättigt, 5 g Baryumsulfat und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) zufügt und auf 400 ccm auffüllt. Man schüttelt gut um und filtriert von der ausgeschiedenen Gerbsäure ab. In 200 ccm des Filtrates bestimmt man durch Titration mit Kupferlösung den Gehalt an Gallussäure. Aus der Differenz der zwei ausgeführten Titrationen ergibt sich die in der angewendeten Menge Gallussäure enthaltene Gerbsäure.

Den Titer der Kupferlösung stellt man am besten durch Einstellen auf reine Gallussäure und reines Tannin fest. Gallussäure ist zu diesem Zwecke im Handel genügend rein erhältlich, Gerbsäure stellt man sich genügend rein dar, indem man reines Tannin mit Äther ausschüttelt, bis es mit Kaliumcyanid nicht mehr reagiert, und es dann bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Mit dieser Methode kann man den Gehalt an Gallussäure und Gerbsäure, wenn nur eine dieser Säuren vorhanden ist, oder beide zusammen, genau bestimmen, bei der Einzelbestimmung in Gemengen beider Säuren wird der Gehalt an Gerbsäure aber etwas zu hoch gefunden, da bei der Trennung mit Gelatinelösung etwas Gallussäure mitgefällt wird.

Gelatine.

Die beste Gelatine des Handels besteht aus farblosen oder fast farblosen, dünnen, durchsichtigen Tafeln, welche einen glasartigen Glanz besitzen und weder einen Geschmack noch einen Geruch aufweisen dürfen.

Gelatine quillt in Wasser auf und löst sich leicht in heißem Wasser. Die heiße Lösung muß klar oder nur opalisierend sein. Beim Erkalten muß eine Lösung von 1 g Gelatine in 100 ccm Wasser noch gallertartig erstarren. Gelatine ist in Alkohol und Äther unlöslich. Eine verdünnte, wäßrige Lösung von Gelatine wird durch Gerbsäurelösung flockig gefällt.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Gelatine soll beim Verbrennen nicht mehr als 0,02 g Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Gibt man ein Stückchen blaues Lackmuspapier in eine heiße Lösung von 1 g Gelatine in 100 ccm Wasser, so darf das Lackmuspapier nicht gerötet werden. (Prüfung des Deutschen Arzneibuches.) Nach meiner Erfahrung ist im Handel keine Gelatine anzutreffen, die frei von Säure ist (vergl. Mercks Jahresberichte 1900, 31). Ich fand in den feinsten Handelssorten bis zu 1 Proz. freie Säure (auf H_2SO_4 berechnet). Nimmt man letztere als zulässiges Maximum an, so prüft man in folgender Weise: Eine warme Lösung von 1 g Gelatine in 100 ccm Wasser muß nach Zusatz von 0,2 ccm Normal-Kalilauge rotes Lackmuspapier blau färben.

Wasser: Den Wassergehalt der Gelatine bestimmt man durch Trocknen bei 105°. Ein gutes Präparat sollte nicht mehr als 20 Proz. Wasser enthalten. Zur Prüfung der Gelatine vergl. auch: van der Wielen, Pharm. Weekblad 1901, No. 15 oder Pharm. Ztg. 1901, 362.

Hydrochinon.

$C_6H_4 . \overset{1}{O}H . \overset{4}{O}H$. Molek.-Gew. 110,048.

Hydrochinon besteht aus farb- und geruchlosen, sechsseitigen Prismen, die bei 169° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimieren. Das sublimierte Hydrochinon bildet monokline Blättchen. Es löst sich in 17 Teilen Wasser von 15°, leichter in heißem Wasser, in Alkohol und Äther. In kaltem Benzol ist es schwer löslich.

Die wäßrige Lösung reduziert Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, Fehlingsche Lösung erst beim Erwärmen. Eisenchlorid, in geringer Menge, färbt die Lösung vorübergehend blau, auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid verschwindet die Blaufärbung, und es scheiden sich kleine, grünlich schimmernde Krystallblättchen aus (Chinhydron). Zum Unterschied von Brenzkatechin und Resorcin wird die wäßrige Lösung des Hydrochinons weder durch Bleiacetat noch durch Bleiessig gefällt.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Hydrochinon muß beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Chinon: Die Hydrochinonkrystalle müssen vollkommen farblos sein.

Phenol: Die wäßrige Lösung darf durch Eisenchlorid nicht dauernd violett gefärbt werden und beim Kochen keinen Geruch nach Phenol abgeben.

Schwefelsäure: Die kaltgesättigte, wäßrige Lösung von Hydrochinon darf durch Chlorbaryumlösung nicht verändert werden.

Jodoform.

CHJ_3. Molek.-Gew. 393,558.

Jodoform besteht aus hexagonalen Täfelchen oder Blättchen oder aus 6-seitigen Krystallen von zitrongelber Farbe und eigentümlichem, an Safran erinnerndem Geruch. Es schmilzt bei 119° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Jodabscheidung. Es löst sich in 5,5 Teilen Äther, in 25 Teilen absolutem Alkohol, in etwa 50 Teilen 90-prozentigem Alkohol und in 75 Teilen Eisessig; es löst sich auch in Benzol, Chloroform, Petroläther und in Schwefelkohlenstoff. In Wasser ist es fast unlöslich.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Jodoform darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand geben.

Alkalijodide und Chloride: Schüttelt man 1 g Jodoform mit 10 ccm Wasser, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung sofort nur opalisierend getrübt werden.

Alkalikarbonate und Sulfate: Dasselbe Filtrat darf durch Baryumchloridlösung nicht verändert werden.

Wasser: In der 10-fachen Menge Petroläther muß sich Jodoform vollkommen klar auflösen.

Quantitative Bestimmung. Etwa 1 g gepulvertes Jodoform erwärmt man mit 100 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung in einem Glaskölbchen eine Stunde lang unter öfterem Umschwenken im siedenden Wasserbade, spült dann mit möglichst wenig Wasser die an den Wänden des Kölbchens hängende, gelbe Masse in die Lösung zurück und erhält das Ganze auf dem Drahtnetze und kleiner Bunsenflamme $^1/_2$ Stunde lang in gelindem Sieden. (Diese Operation kann auch mit alkoholischer Jodoformlösung und alkoholischer Silbernitratlösung vorgenommen werden.) Alsdann läßt man erkalten, filtriert in einen 250 ccm fassenden Maßkolben und spült das Filter und den Niederschlag mit so viel Wasser nach, daß der Kolben bis zur Marke gefüllt ist. In 50 ccm des Filtrats bestimmt man mit $^1/_{10}$ Normal-Chlornatriumlösung nach Gay Lussac oder mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammonlösung das überschüssige Silbernitrat. Die verbrauchte ccm-Anzahl von Chlornatrium- oder Rhodanammonlösung, mit 5 multipliziert und von 100 subtrahiert, ergibt die von der angewendeten

Menge Jodoform verbrauchte Anzahl von ccm Silbernitratlösung. Diese Anzahl, mit 0,013119 multipliziert, ergibt die Menge an Jodoform, welche in der angewendeten Quantität Jodoform enthalten war, woraus sich der Prozentgehalt berechnen läßt. Ein gutes Präparat soll, nach dieser Methode untersucht, mindestens 99,5 Proz. Jodoform ergeben.

Anmerkung: Man kann die Zersetzung des Jodoforms mittels Silbernitrat der Vereinfachung wegen gleich in einem 250 ccm-Maßkolben vornehmen, nach dem Erkalten mit Wasser auffüllen und den Niederschlag absetzen lassen. Man nimmt 50 ccm der klaren Lösung heraus und titriert, wie angegeben.

Eine titrimetrische Bestimmung des Jodoforms siehe auch Pharm. Ztg. 1900, 237, ferner L. Borri, L'Union pharm. 1904, Nr. 6 oder Pharm. Ztg. 1904, Nr. 54.

Kampfer (Laurineenkampfer).

$C_{10}H_{16}O$. Molek.-Gew. 152,128.

Kampfer kommt in weißen, durchscheinenden, zähen, krystallinischen Massen in den Handel. Aus Alkohol krystallisiert, besteht er aus harten, hexagonalen Krystallen. Er hat einen eigentümlichen Geruch und Geschmack, ist in Wasser schwer löslich (nach Schmidt, Pharm. Chem., 1 : 1200, nach der britischen Pharmakopöe 1 : 700), leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff, sowie in fetten und ätherischen Ölen. Sein spez. Gew. ist 0,985—0,996, sein Schmelzpunkt 175° und sein Siedepunkt 204°. Er verbrennt mit leuchtender, rußender Flamme. In konzentrierter, alkoholischer Lösung ist er rechtsdrehend, und zwar beträgt sein Rotationsvermögen nach Landolt: $\alpha_D = + 55{,}4$. (Liebigs Annalen 197, 335.).

Prüfung auf Verunreinigungen. Nicht flüchtige Bestandteile: Erwärmt man 1 g Kampfer in offener Schale, so verdampft er vollständig und ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Künstlicher Kampfer: Mit gleichen Teilen Chloralhydrat verrieben, muß Kampfer eine sirupartige Flüssigkeit geben. Künstlicher Kampfer wird nach Hirschsohn mit Chloralhydrat nicht flüssig. (Pharm. Zsch. f. Rußland 1897, 161.) Vergleiche auch die von Bailey und von Dumont angegebenen Reaktionen auf künstlichen Kampfer in Mercks Reag.-Verz. 1903, 6 und 36 und die Kampfersynthese in Pharm. Centralh. 1904, 381.

Terpenhydrochlorid: 0,5 g Kampfer trägt man in eine geschmolzene Mischung von Kalihydrat und Salpeter ein, glüht schwach und löst die erkaltete Schmelze in Salpetersäure und Wasser zu 50 ccm. Auf Zusatz von Silbernitratlösung darf keine Trübung entstehen.

Kaseïn.

Das Kaseïn, ein Eiweißkörper der Milch, ist ein feines, weißes oder gelblichweißes Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Auf feuchtes, blaues Lackmuspapier gestreut, färbt es letzteres rot. In wäßrigen Lösungen von ätzenden Alkalien und Erdalkalien, sowie in kohlensauren Alkalien löst es sich und wird durch Säuren wieder aus diesen Lösungen abgeschieden. Durch überschüssiges Alkali wird es in Albuminat verwandelt. Macht man einen künstlichen Verdauungsversuch mit Kaseïn in 0,2-proz. Salzsäure und Pepsin bei etwa 40°, so wird die völlig klare Lösung allmählich trüb, indem sich Nukleïn ausscheidet.

Bestandteile des Kaseïns nach Scherer (Annal. d. Chem. **40**, 41) und nach Hammerstein (Zsch. f. physiolog. Chem. **7**, 269):

	nach Scherer	nach Hammerstein
Kohlenstoff: . . .	54,02 Proz.	52,96 Proz.
Wasserstoff: . . .	7,33 -	7,05 -
Stickstoff: . . .	15,52 -	15,65 -
Schwefel: . . .	0,75 -	0,716 -
Phosphor: . . .	—	0,847 -
Sauerstoff: . . .	22,38 -	22,78 -

Phosphor ist ein Bestandteil des Kaseïns, während man früher annahm, daß er nur ein Aschebestandteil sei.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: Verbrennt man 1 g Kaseïn bei Luftzutritt, so darf nur eine Spur von Asche zurückbleiben. Reinstes Kaseïn hat bis 0,5 Proz. Asche, Kaseïn nach Hammerstein bis 1,2 Proz. Asche, technisches Kaseïn bis 6 Proz. Asche und reinstes Pflanzenkaseïn bis 1 Proz. Asche. Diesen Aschegehalt kann man bei der Beurteilung des Kaseïns für gewöhnlich als Maximum annehmen. Zuweilen kommt Kaseïnnatrium unter der Bezeichnung Kaseïn in den Handel. Man erkennt dieses leicht an der Löslichkeit in Wasser und einem hohen Aschegehalt (Natriumkarbonat).

Fettgehalt: 10 g Kaseïn schüttelt man mit 100 ccm Äther während einer Stunde öfter gut durch, filtriert dann durch ein trocknes Filter, das man zur Vermeidung des Ätherverdunstens gut bedeckt hält, in ein trocknes gewogenes Kölbchen 50 ccm ab und verdampft den Äther im Wasserbade. Alsdann trocknet man 2 Stunden lang bei 90—100° und wiegt. Gutes Kaseïn soll nicht mehr als 0,1 Proz. Fett enthalten. In reinstem Kaseïn fand ich bis 0,07 Proz., in technischem Kaseïn bis 0,09 Proz. und in Pflanzenkaseïn bis 0,01 Proz. Fett.

Freie Säure (Essigsäure): Reinstes Kaseïn sollte keine freie Säure enthalten, was aber in Handelsprodukten oft nicht der Fall ist. Schüttelt

man 10 g Kaseïn mit 100 ccm Wasser, so soll das Filtrat nur schwach sauer reagieren. Um sicher zu sein, kann man 50 ccm des Filtrats mit einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung versetzen und mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge bis rot titrieren. Ein gutes Kaseïn verbraucht hierbei nicht mehr als 0,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge.

Kokainhydrochlorid.

$C_{17}H_{21}NO_4 . HCl$. Molek.-Gew. 339,666.

Das Kokainhydrochlorid bildet farblose, prismatische Krystalle, die bei 185—186° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Die Lösungen des Kokainhydrochlorids rufen auf der Zunge vorübergehend Unempfindlichkeit hervor. Erhitzt man 1 g Kokainhydrochlorid mit 10 ccm Schwefelsäure 5—10 Minuten lang auf etwa 100°, so entwickelt sich beim vorsichtigen Mischen mit 20 ccm Wasser ein Geruch nach Benzoësäuremethyläther und es erfolgt eine reichliche Ausscheidung von Benzoësäure. Versetzt man die wäßrige Lösung des Kokainhydrochlorids mit einigen Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung, so erhält man einen weißen Niederschlag von Chlorsilber.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Kokainhydrochlorid darf beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Freie Salzsäure: Die wäßrige Lösung des Kokainhydrochlorids muß neutral reagieren.

Cinnamylkokain und organische Verunreinigungen: 0,1 g Kokainhydrochlorid soll, in 5 ccm Wasser unter Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, eine Flüssigkeit liefern, welche durch 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) violett gefärbt wird. Bei Ausschluß von Staub soll diese Färbung im Laufe einer halben Stunde kaum eine Abnahme zeigen. (Prüfung des Deutschen Arzneibuches.)

Eine bessere Beobachtung gestattet folgende Probe: Löst man 0,1 g Kokainhydrochlorid in 5 ccm Wasser und gibt einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) zu, so darf die Rotfärbung der Lösung innerhalb 15 Minuten nicht abnehmen. Als Vergleichsflüssigkeit benützt man eine Mischung von 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung mit 5 ccm Wasser.

Anmerkung: Die Reagensgläser sind für diese Reaktion auf das sorgfältigste zu reinigen.

Fremde Alkaloide: Versetzt man die wäßrige Lösung des Kokainhydrochlorids (0,1 : 10) mit 10 Tropfen 3-prozentiger Chromsäurelösung, so entsteht durch jeden Tropfen ein gelber Niederschlag, der sich

sofort wieder löst; auf Zusatz von 2 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,124) scheidet sich dieser Niederschlag wieder aus.

Anmerkung: Die Chromsäure benützt Schaeffer (The Chimist and Druggist 1899, 591), um fremde Kokabasen nachzuweisen. Nach dem Autor löst man 0,05 g Kokainhydrochlorid in 20 ccm Wasser, setzt 5 ccm einer 3-prozentigen Chromsäurelösung und 5 ccm 10-prozentige Salzsäure (bei 15°) zu. Ist das Kokainhydrochlorid rein, so bleibt die Lösung klar, je mehr fremde Kokabasen vorhanden sind, desto stärker die entstandene Trübung. Man wird gut tun, diese Schaeffersche Reaktion mit Vorsicht aufzunehmen, bis auch von anderer Seite die Brauchbarkeit derselben Bestätigung gefunden hat.

Maclagan-Probe: Löst man 0,1 g Kokainhydrochlorid in 100 ccm Wasser und gibt 0,2 ccm Ammoniakflüssigkeit (spez. Gewicht 0,96) zu, so entsteht beim kräftigen Reiben der Glaswandung mittels eines Glasstabes innerhalb 10 Minuten ein flockig krystallinischer Niederschlag, ohne daß eine milchige Trübung der Flüssigkeit stattfindet; letztere soll vielmehr wasserhell bleiben. (Zur Maclagan-Probe vergleiche: Günther, Pharm. Centralh. 1899, 186; Merck, Pharm. Ztg. 1899, No. 42 u. 45; Boehringer, Pharm. Centralh. **40**, 393; Zimmer & Cie., Pharm. Ztg. 1899, 583.)

Organische Stoffe, Zucker, fremde Alkaloide: In Salpetersäure und in Schwefelsäure muß sich Kokainhydrochlorid im Verhältnis 1 : 10 ohne Färbung auflösen.

Wasser: Trocknet man Kokainhydrochlorid bei 100°, so soll kein Gewichtsverlust eintreten. Kokainhydrochlorid läßt sich unter Verwendung von Poirriers Blau in alkoholischer Lösung maßanalytisch bestimmen, wie bei Chininhydrochlorid angegeben ist. 1 ccm $^1/_5$ Norm.-Kalilauge entspricht 0,0679332 g Kokainhydrochlorid.

Methylalkohol (Holzgeist).

$CH_3 . OH$. Molek.-Gew. 32,032.

Der Methylalkohol ist eine farblose, klare Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht brenzlichem Geruch. Er hat das spez. Gew. 0,796 und siedet bei 65°. Er mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen.

Prüfung auf Verunreinigungen. Nicht flüchtige Stoffe: Verdunstet man 30 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade, so darf kein wägbarer Rückstand bleiben.

Freie Säuren: Blaues Lackmuspapier darf durch Methylalkohol nicht gerötet werden.

Aceton: Versetzt man 1 ccm Methylalkohol mit 10 ccm Natronlauge und 5 Tropfen $^1/_{10}$ N.-Jodlösung, so darf auch nach längerem Stehen

keine Trübung von Jodoform entstehen. Eine neue Methode zum Nachweis von Spuren von Aceton beschreibt G. Denigès, mittels welcher man durch Anwendung von Merkurisulfat noch 0,003 Proz. Aceton nachweisen kann. Siehe Journ. de Pharm. et de Chim. 1899, IX, 7; Pharm. Centralh. 1899, 216 oder Mercks Reag.-Verz. 1903, 30.

Empyreumatische Stoffe: 1 ccm Methylalkohol löst sich ohne Trübung in 10 ccm Wasser. Gibt man zu 5 ccm Methylalkohol allmählich und unter Abkühlen 5 ccm Schwefelsäure, so darf er sich nicht oder nur schwach gelblich färben. Empyreumatische Stoffe lassen sich auch durch den Geruch erkennen, wenn man einige Tropfen Methylalkohol zwischen den Händen verreibt.

Aldehyde: Eine Mischung von Methylalkohol mit konz. Natronlauge muß farblos bleiben.

Äthylalkohol: Erhitzt man Methylalkohol mit Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und destilliert, so wird das Destillat nach Zusatz von Schwefelsäure und Kaliumpermanganat und zuletzt von Natriumthiosulfat durch verdünnte Fuchsinlösung violett gefärbt, wenn im verwendeten Methylalkohol Äthylalkohol enthalten war. (Compt. rend. **82**, 768. Chem.-Ztg. Rep. 1887, 25. Berl. Ber. 1876, 638. Reaktionen auf Äthylalkohol in Methylalkohol siehe auch Mercks Reag.-Verz. 1903, 161.)

Permanganatprobe: Versetzt man 10 ccm Methylalkohol mit 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so darf die so erhaltene rosarote Färbung der Lösung innerhalb 10 Minuten bei 15° nicht vollständig verschwinden.

Wassergehalt: Der Wassergehalt ergibt sich nach W. Dittmar und Charles A. Fawsitt (Zsch. f. analyt. Chem. **29**, 85) aus dem spez. Gew. nach folgender Tabelle.

Spez. Gew. wasserhaltigen Methylalkohols bei 15,56°.

H_2O Proz.	Spez. Gew.	H_2O Proz.	Spez. Gew.	H_2O Proz.	Spez. Gew.	H_2O Proz.	Spez. Gew.	H_2O Proz.	Spez. Gew.
1	0·79876	11	0·82668	21	0·85290	31	0·87714	41	0·90026
2	0·80164	12	0·82988	22	0·85542	32	0·87970	42	0·90239
3	0·80448	13	0·83207	23	0·85793	33	0·88208	43	0·90450
4	0·80731	14	0·83473	24	0·86042	34	0·88443	44	0·90657
5	0·81013	15	0·83738	25	0·86290	35	0·88676	45	0·90863
6	0·81293	16	0·84001	26	0·86535	36	0·88905	46	0·91066
7	0·81572	17	0·84262	27	0·86779	37	0·89133	47	0·91267
8	0·81849	18	0·84521	28	0·87021	38	0·89358	48	0·91465
9	0·82123	19	0·84779	29	0·87262	39	0·89580	49	0·91661
10	0 82396	20	0·85035	30	0·87487	40	0·89798	50	0·91855

Außer dem chemisch reinen Methylalkohol kommen geringere Sorten in den Handel, die den angegebenen Anforderungen teilweise nicht entsprechen. Über den Reinheitsgrad dieser Handelssorten haben sich die Produzenten geeinigt und garantieren für folgende Eigenschaften ihres Methylalkohols:

1. Methylalkohol soll nicht unter 99° nach Tralles (0,7995 spez. Gew.) haben und
2. höchstens 0,7 Proz. Aceton nach der Krämerschen Methode ergeben.
3. Es sollen mindestens 95 Proz. des Methylalkohols innerhalb eines Grades (65,5—66,5° C.) des hundertteiligen Thermometers überdestillieren.
4. Der Alkohol darf, mit der doppelten Menge 96-proz. Schwefelsäure (66° Bé.) versetzt, höchstens eine lichtgelbe Färbung annehmen.
5. 1 ccm einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat im Liter darf durch 5 ccm des Alkohols nicht sofort entfärbt werden.
6. 25 ccm müssen bei einem Zusatz von 1 ccm Bromlösung, wie solche durch die deutsche Zollbehörde bei der Untersuchung des zum Denaturieren bestimmten Holzgeistes vorgeschrieben ist (1 Teil Brom in 80 Teilen reiner Essigsäure), noch gelb bleiben.
7. Der Alkohol muß, mit einer beliebigen Menge Natronlauge versetzt, farblos bleiben.

Quantitative Bestimmung. Den Gehalt des Methylalkohols bestimmt man für gewöhnlich, indem man nach Krämer und Grodzky die Menge Jodmethyl bestimmt, die eine gewisse Menge Methylalkohol zu liefern im stande ist. Zu diesem Zwecke gibt man in ein kleines, etwa 60 ccm fassendes Kölbchen 30 g Zweifachjodphosphor, verbindet das Kölbchen in geeigneter Weise mit einem Rückflußkühler, läßt durch einen Tropftrichter 10 ccm Methylalkohol tropfenweise zufließen und gibt dann noch 10 ccm einer Lösung von 1 Teil Jod in 1 Teil Jodwasserstoff (spez. Gew. 1,7) zu. Nachdem man die Lösung kurze Zeit digeriert hat, läßt man erkalten, verbindet mit einem Kühler und destilliert im Wasserbade in einen graduierten Zylinder ab, der etwas Wasser enthält. Nach beendigter Destillation spült man die Kühlröhre mit etwas Wasser nach, schüttelt das Destillat gut durch und liest bei 15° die ccm-Anzahl des abgeschiedenen Jodmethyls ab. (Berl. Ber. 1874, 1492.)

Zur quantitativen Bestimmung des Acetons kann man die Jodoformmethode von Lieben (siehe bei Aceton und Hintz, Zsch. f. analyt. Chem. **27**, 182) benutzen oder die Phenylhydrazinmethode von H. Stracke (Monatsh. f. Chem. **12**, 524 oder Zsch. f. analyt. Chem. **31**, 573) oder die Methode von G. Denigès (Journ. de Pharm. et de Chim. 1899, IX, 7 oder Pharm. Centralh. 1899, 216).

Zur Ausführung der Acetonbestimmung nach Krämer ist folgendes erforderlich:

Einige graduierte Pipetten, ein Meßzylinder mit Stopfen von 50 ccm Inhalt, ein tariertes Uhrglas, Doppelnormalnatronlauge, Doppelnormaljodlösung und alkoholfreier Äther. Man bringt in den Mischzylinder 10 ccm der Natronlauge, hierzu 1 ccm des Holzgeistes und nach gutem Umschütteln 5 ccm Jodlösung. Nach einigem Stehen fügt man 10 ccm Äther hinzu und schüttelt aufs neue. Man liest das Volumen der sich trennenden Ätherschicht ab, nimmt einen aliquoten Teil, etwa 5 ccm, mit der Pipette heraus und läßt auf dem Uhrglas verdunsten, wobei das Jodoform in schön gelben Krystallen hinterbleibt. Man stellt das Uhrglas alsdann kurze Zeit über Schwefelsäure und wägt. 1 Mol. Aceton $C_3H_6O = 58{,}048$ gibt 1 Mol. Jodoform = 393,558. Bei Berücksichtigung des spez. Gew. des fraglichen Holzgeistes läßt sich daraus der Acetongehalt durch einfache Rechnung finden. (Berl. Ber. 1880, 1002.)

Nach Messinger bringt man 20 ccm Kalilauge (56 g im Liter) und 1 ccm Methylalkohol in eine 250 ccm fassende Glasstöpselflasche, schüttelt um und läßt aus einer Bürette 20—30 ccm $^1/_5$ Norm.-Jodlösung zufließen. Hierauf schüttelt man etwa eine halbe Minute, bis die Flüssigkeit klar erscheint, und gibt dann 20 ccm Salzsäure (1,025 spez. Gew.) und $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung im Überschuß zu. Mit $^1/_5$ Norm.-Jodlösung wird alsdann zurücktitriert, indem man Stärkelösung als Indikator benutzt.

1 Molekül Aceton (58,048) braucht 3 Moleküle Jod (761,1) zur Jodoformbildung:

$$2\,CH_3\,CO\,CH_3 + 12\,KJO = 2\,CH_3\,CO\,CJ_3 + 6\,KOH + 6\,KJ$$
$$2\,CH_3\,CO\,CJ_3 + 2\,KOH = 2\,CH\,J_3 + 2\,K\,C_2H_3O_2.$$

Siehe Berl. Ber. 1888, 3366.

$$716{,}1 : 58{,}048 = J : A$$

J = Jodmenge, A = Acetonmenge

$$A = J \cdot \frac{58{,}048}{761{,}1} = 0{,}076268.$$

Man findet also die Acetonmenge (in g ausgedrückt) von 100 ccm Methylalkohol, indem man die gefundene Menge Jod mit 7,6268 multipliziert. Mit Hilfe des spez. Gewichtes des Methylalkohols läßt sich dann der Gehalt in Gewichtsprozente umrechnen.

Milchsäure.

Gärungsmilchsäure, $C_3H_6O_3$. Molek.-Gew. 90,048.

Die Milchsäure ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, sirupdicke Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und

Äther in jedem Verhältnis mischt. Sie ist unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die offizinelle Milchsäure hat ein spez. Gew. 1,21—1,22 mit einem Gehalt von 75 Proz. reiner Milchsäure und 25 Proz. Wasser. Die chemisch reine Milchsäure ist eine äußerst hygroskopische, bei 18° schmelzende Krystallmasse, die unter 12 mm Druck bei 119—120° siedet. Für die Technik kommt hauptsächlich die 75-proz. Handelsware in Betracht, wie sie auch zu medizinischen Zwecken Verwendung findet.

Der eigentlich charakteristische Identitätsnachweis der Milchsäure durch die Krystallbildung ihrer Zink- und Calciumsalze ist für gewöhnlich zu umständlich und zeitraubend. Man benutzt daher folgende Probe: Erwärmt man 3 ccm Milchsäure mit 10 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so entwickelt sich ein charakteristischer Geruch nach Aldehyd.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: Bei stärkerem Erhitzen verkohlt die Milchsäure und verbrennt schließlich unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes, der im höchsten Falle 1 Proz. betragen darf.

Kupfer, Blei, Zink, Eisen: Die 10-proz. Lösung der Milchsäure in Wasser darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Calcium: Die mit Ammoniakflüssigkeit übersättigte, wäßrige Lösung 1 : 10 darf durch Ammoniumoxalatlösung nicht verändert werden.

Schwefelsäure und Chlorverbindungen: Die Lösung 1 : 10 darf weder durch Chlorbaryumlösung noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

Buttersäure, Essigsäure: Bei gelindem Erwärmen der Milchsäure darf kein Geruch nach Fettsäuren auftreten.

Weinsäure, Oxalsäure: Werden 5 ccm Milchsäure mit 100 ccm Kalkwasser gemischt, so darf sich diese Mischung nicht trüben.

Zitronensäure: Die Mischung mit Kalkwasser darf sich auch beim Erwärmen nicht trüben.

Zucker: Schichtet man in einem Reagensglase vorsichtig 5 ccm Milchsäure über 5 ccm Schwefelsäure, so darf innerhalb $^1/_4$ Stunde keine Braunfärbung der Schwefelsäure eintreten. Die Reaktionstemperatur soll 15° nicht übersteigen, da sonst auch zuckerfreie Milchsäure die Schwefelsäure braun färbt. Auch mit Fehlingscher Lösung kann man auf Zucker prüfen, wobei eine sehr geringe Ausscheidung von Kupferoxydul außer acht gelassen werden kann.

Glyzerin: Man erwärmt 5 g Milchsäure mit einem Überschuß von Zinkkarbonat und trocknet die Mischung bei 100°. Die Masse wird mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen und der Alkohol auf dem Dampfbade verdunstet, wobei kein süßer Rückstand bleiben darf.

Mannit, Milchzucker, Rohrzucker, Glyzerin: Tropft man 1 ccm Milchsäure in 2 ccm Äther, so darf weder vorübergehend noch dauernd eine Trübung entstehen. (Pharm. Centralh. 1892, 676.)

Fleischmilchsäure: Die 10-proz., wässerige Lösung der Milchsäure darf durch Kupfersulfatlösung nicht getrübt werden.

Äpfelsäure, Glykolsäure: Die 10-proz. Lösung der Milchsäure darf durch Bleiessig nicht getrübt werden. (Die Abwesenheit von Schwefelsäure vorausgesetzt.)

Quantitative Bestimmung. Zur quantitativen Bestimmung löst man 10 g Milchsäure mit Wasser zu 100 ccm und titriert davon 10 ccm unter Zugabe von Phenolphtalein mit Normal-Kalilauge. 1 ccm Kalilauge entspricht 0,09048 g Milchsäure. Bei 75-proz. Säure müssen für 10 ccm obiger Lösung 8,3 ccm Kalilauge verbraucht werden.

Nach Ulzer und Seidel (Chem.-Ztg. 1897, 204) kann man folgendermaßen verfahren:

Man löst 10 g Milchsäure mit Wasser zum Liter. 100 ccm dieser Lösung werden mit soviel konzentrierter Kalilauge versetzt, daß die Lösung 3 g Ätzkali enthält, und dann unter Umschütteln solange 5-proz. Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis die anfangs grüne Lösung in Violett übergeht. Dann erhitzt man zum Sieden, wobei die Lösung violett bleiben muß, und gibt nach dem Abkühlen Wasserstoffsuperoxyd bis zur Entfärbung zu. Dann kocht man noch einmal auf, filtriert, wäscht aus und fällt die gebildete Oxalsäure nach dem Ansäuern mit Essigsäure als Calciumoxalat. Das Calciumoxalat führt man durch Glühen in Calciumoxyd über und wiegt. Aus der gefundenen Menge Calciumoxyd läßt sich dann die entsprechende Menge Oxalsäure oder Milchsäure berechnen.

Morphin.

$C_{17}H_{19}NO_3 . H_2O$. Molek.-Gew. 303,208.

Morphin besteht aus farblosen Nadeln oder Prismen, die bei 110—120° ihr Krystallwasser verlieren und dann bei etwa 230° schmelzen. Es löst sich schwer in Wasser (etwa in 5000 Teilen) und dreht in dieser Lösung das polarisierte Licht nach links; es löst sich ferner in 100 Teilen 90-proz. Alkohol, in 50 Teilen absolutem Alkohol, in 100 Teilen Chloroform und in 1200 Teilen Äther. Fast unlöslich ist es in Benzol.

Prüfung wie bei Morphinhydrochlorid.

Die freie Base läßt sich maßanalytisch bestimmen, indem man sie in einem Überschuß von $^1/_{10}$ N.-Salzsäure löst und nach Zusatz von Wasser, Äther und Jodeosin mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge zurücktitriert, also nach der Methode, wie sie vom Deutschen Arzneibuch für die Morphinbestimmung

im Opium vorgeschrieben ist. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure entspricht 0,0285192 g wasserfreiem Morphin oder 0,0303208 g Morphin + H_2O.

Morphinhydrochlorid. $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl . 3H_2O$. Molek.-Gew. 375,698. Morphinhydrochlorid bildet weiße, seidenglänzende, nicht verwitternde Nadeln, die im Handel gewöhnlich zu Würfeln gepreßt vorkommen. Es löst sich in 25 Teilen Wasser und in 50 Teilen 90-proz. Alkohol.

Die kaltgesättigte Lösung wird durch konzentrierte Salzsäure teilweise gefällt. Erhitzt man einige Kryställchen mit 5 Tropfen Schwefelsäure im Wasserbade $^1/_4$ Stunde lang und läßt dann erkalten, so tritt auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure eine intensiv rote Färbung auf. Ein Gemisch von 0,1 g Morphinhydrochlorid und 0,4 g Rohrzucker, in Schwefelsäure eingetragen, färbt letztere rot, durch Bromwasser wird diese Färbung noch intensiver. Beim Befeuchten mit Salpetersäure wird Morphinhydrochlorid rot gefärbt. Eine Lösung von Morphinhydrochlorid in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wismutsubnitrat braun gefärbt.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Verunreinigungen: 0,3 g Morphinhydrochlorid verbrennt beim Erhitzen, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

Anmerkung: Beim Verbrennen des Morphins bleibt immer ein scheinbar nicht unbedeutender Rückstand, allein man kann sich durch Wägen desselben überzeugen, daß er ganz minimal ist und als unwägbar bezeichnet werden kann.

Freie Salzsäure: Die wäßrige Lösung reagiere neutral gegen Lackmuspapier.

Zucker und organische Verunreinigungen: In Schwefelsäure muß Morphinhydrochlorid ohne Färbung oder doch nur mit schwacher Rosafärbung löslich sein.

Fremde Alkaloide: 5 ccm der wäßrigen Lösung (1 : 30) geben auf Zusatz von einem Tropfen Kaliumkarbonatlösung (1 : 3) sofort oder nach einigen Sekunden eine rein weiße, krystallinische Ausscheidung, die auch bei der Berührung mit Luft keine Färbung erleidet und, mit Chloroform geschüttelt, letzteres nicht rot färbt (Apomorphin). In 5 ccm der wäßrigen Lösung (1 : 30) soll auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit alsbald ein rein weißer, krystallinischer Niederschlag entstehen, der sich ohne Färbung leicht in Natronlauge, schwieriger in Ammoniakflüssigkeit oder Kalkwasser löst. Wird die mit Natronlauge bewirkte Lösung mit Äther ausgeschüttelt, so darf nach dem Verdunsten des abgehobenen klaren Äthers kein wägbarer Rückstand bleiben. (Ein Rückstand besteht eventuell aus Narkotin.)

Wassergehalt: Trocknet man 1 g Morphinhydrochlorid bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so muß mindestens 0,856 g Rückstand bleiben.

α-Naphthol.

$C_{10}H_7OH$. Molek.-Gew. 144,064.

α-Naphthol besteht aus farblosen, phenolartig riechenden Nadeln, die bei 95° schmelzen und bei etwa 280° sieden. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

1. Die wäßrige Lösung des α-Naphthols wird durch Chlorkalklösung violett gefärbt. Eine mit Natronlauge im Überschuß versetzte Lösung von Jodjodkalium wird durch α-Naphthol violett getrübt.
2. Die wäßrige Lösung zeigt mit Ammoniakflüssigkeit eine blaue Fluoreszenz.
3. Die alkoholische Lösung (1 + 5) wird durch Eisenchlorid violett gefärbt; diese Färbung verschwindet nach einigem Stehen.
4. Schmilzt man 0,5 g α-Naphthol mit 12 g Chloralhydrat 10 Minuten lang im siedenden Wasserbade, so nimmt die Masse eine rote Farbe an und löst sich in Alkohol mit roter Farbe.
5. Löst man 0,1 g Vanillin in 2 ccm Schwefelsäure und setzt dann 0,1 g α-Naphthol zu, so entsteht nach einigem Schütteln eine sehr beständige, rote Färbung.

Anmerkung: Farbenreaktionen und Unterscheidungsreaktionen von α- und β-Naphthol sind in der Literatur zahlreich angegeben: z. B. Zeitschr. f. analyt. Chem. **24**, 601, **30**, 488, 717, **31**, 330, **32**, 235, **34**, 228, **36**, 518, **35**, 604; Pharm. Centralh. **34**, 621 und Mercks Reag.-Verz. 1903, 167.

Prüfung auf Verunreinigungen und quantitative Bestimmung wie bei β-Naphthol.

β-Naphthol.

$C_{10}H_7OH$. Molek.-Gew. 144,064.

β-Naphthol besteht aus farblosen, glänzenden, fast geruchlosen rhombischen Blättchen, die bei 122—123° schmelzen und bei 286° sieden.

1. Die wäßrige Lösung des β-Naphthols wird durch Chlorkalklösung gelb gefärbt; im geringen Überschuß des Reagens verschwindet diese Färbung. Eine mit Natronlauge im Überschuß versetzte Jodjodkaliumlösung wird durch β-Naphthol nicht verändert.
2. Die wäßrige Lösung zeigt mit Ammoniakflüssigkeit eine violette Fluoreszenz.
3. Die alkoholische Lösung (1 + 5) wird durch Eisenchlorid beständig grün gefärbt.
4. Schmilzt man 0,5 g β-Naphthol mit 12 g Chloralhydrat 10 Minuten lang im siedenden Wasserbade, so nimmt die Masse eine tiefblaue Farbe an und löst sich in Alkohol mit blauer Farbe.

5. Löst man 0,1 g Vanillin in 2 ccm Schwefelsäure und setzt dann 0,1 g β-Naphthol zu, so entsteht eine chlorophyllgrüne Lösung.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 0,5 g β-Naphthol darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

α-Naphthol: Löst man 1 g β-Naphthol in 100 ccm siedendem Wasser, so darf die nach dem Erkalten filtrierte Lösung durch überschüssige Chlorkalklösung nicht violett gefärbt werden.

Naphthalin: 1 g β-Naphthol muß sich ohne Rückstand in 50 ccm Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0,96) auflösen.

Fremde Verunreinigungen: Die obige ammoniakalische Lösung darf nur blaßgelb, nicht aber bräunlich gefärbt sein.

Organische Säuren: Schüttelt man 1 g β-Naphthol mit 100 ccm Wasser, so darf das Filtrat blaues Lackmuspapier nicht röten.

Quantitative Bestimmung. Eine quantitative Bestimmung der Naphthole beschreibt F. W. Küster, nach dessen Angaben man jodometrisch oder mit Hilfe von Pikrinsäure alkalimetrisch verfahren kann. Die Beschreibung dieser Methoden siehe unter „Organische Farbstoffe, von Prof. Dr. R. Gnehm“ in diesem Bande S. 917.

Oxalsäure.

$C_2H_2O_4 . 2H_2O$. Molek.-Gew. 126,048.

Oxalsäure besteht aus farblosen, monoklinen Krystallen, die nicht verwittert aussehen dürfen. Sie löst sich in 10 Teilen Wasser von 15°, in etwa 3 Teilen siedendem Wasser, in 2,5 Teilen Alkohol von 15° und 1,8 Teilen siedendem Alkohol und in etwa 100 Teilen Äther. Erhitzt man Oxalsäure mit Schwefelsäure, so entwickelt sich Kohlenoxyd (brennbar) und Kohlensäure (trübt Kalk- oder Barytwasser). Die mit Ammoniakflüssigkeit übersättigte, wäßrige Lösung gibt mit Chlorcalcium einen weißen, in Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 3 g Oxalsäure dürfen beim Glühen keinen wägbaren Rückstand geben.

Ammoniumverbindungen: Erwärmt man 5 g Oxalsäure in einem Becherglase mit überschüssiger Natronlauge, so dürfen keine Kurkumapapier braunfärbenden Dämpfe von Ammoniak auftreten. Die kaltgesättigte, wäßrige Lösung, mit Ätzkali übersättigt, darf durch Neßlers Reagens höchstens gelblich aber nicht gelbbraun gefärbt werden. 0,5 g Oxalsäure müssen sich beim Schütteln mit 100 ccm Äther vollständig klar und ohne den geringsten Rückstand auflösen.

Kupfer, Blei, Eisen: Die wäßrige Lösung (1:10) sei vollkommen klar und werde weder durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit noch auf weiteren Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser verändert.

Chloride: Eine wäßrige mit Salpetersäure versetzte Lösung (5 : 50) darf durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Schwefelsäure: Die Lösung (5 : 100) darf nach Zusatz von etwas Salzsäure und Chlorbaryumlösung innerhalb einiger Stunden in der Wärme keine Trübung oder Ausscheidung wahrnehmen lassen.

Salpetersäure: Schichtet man 10-proz. Oxalsäurelösung über eine Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure, so darf an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten kein violetter Ring entstehen.

Quantitative Bestimmung. 5 g Oxalsäure löst man in Wasser zu 100 ccm und titriert davon 20 ccm mit Normal-Natronlauge und Phenolphtalein. 1 g chemisch reine Oxalsäure verbraucht 15,85 ccm Natronlauge, 1 ccm Natronlauge entspricht 0,063024 g Oxalsäure.

1 g Oxalsäure löst man in 250 ccm Wasser und titriert davon 50 ccm nach Erwärmen auf etwa 60° und Zugabe von Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung. 1 ccm $^1/_{10}$ Permanganatlösung = 0,0063024 g Oxalsäure.

Spez. Gewicht wäßriger Oxalsäurelösungen: Zsch. f. analyt. Chem. **27**, 305.

Gasvolumetrische Bestimmung der Oxalsäure: Zsch. f. analyt. Chem. **32**, 144.

Paraldehyd.

$(CH_3\,COH)_3$. Molek.-Gew. 132,096.

Paraldehyd ist eine klare, farblose Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht stechendem Geruch. Er hat das spez. Gew. 0,998 (das Deutsche Arzneibuch verlangt 0,995—0,998), siedet bei 123—125°, erstarrt unter 10° und schmilzt bei 10,5°. Nach Squire (Chemist and Druggist 1890, 852) ist der Schmelzpunkt des absolut reinen Paraldehyds 11,7°. Paraldehyd löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther; in Wasser 1 : 10. Die kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 20 ccm Paraldehyd müssen beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Salzsäure und Schwefelsäure. Die wäßrige Lösung (1 : 10) darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Silbernitratlösung noch durch Baryumnitratlösung verändert werden.

Essigsäure und Baldriansäure: Man löst 10 ccm Paraldehyd in 50 ccm Alkohol und gibt Phenolphtalein zu; bis zum Eintritt der Rosafärbung dürfen nicht mehr als 3 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge verbraucht werden.

Alkohol: Ein Gehalt an Alkohol ergibt sich aus einem zu niedrigen spez. Gewicht, Schmelzpunkt und Siedepunkt. Schüttelt man

20 ccm Paraldehyd mit 20 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf letztere an Volumen nicht zunehmen.

Wasser: In der gleichen Menge offizin. Paraffinöl muß sich Paraldehyd vollständig klar auflösen.

Aldehyd: Schüttelt man 10 ccm Paraldehyd mit 10 ccm Kalilauge, so darf sich letztere nicht gelb färben oder doch nur sehr schwach.

Valeraldehyd: Läßt man 10 ccm Paraldehyd auf dem Wasserbade verdunsten, so darf kein unangenehm riechender Rückstand bleiben.

Amylalkohol: Die wäßrige Lösung (1 : 10) muß vollkommen klar sein und darf keine öligen Tropfen enthalten.

Phenacetin.

$C_6H_4 . O\overset{1}{C_2}H_5 . NH . \overset{4}{C}O . CH_3$. Molek.-Gew. 179,144.

Phenacetin bildet farblose, geruch- und geschmacklose Krystallblättchen, die bei 135° schmelzen. Es löst sich in 1400 Teilen Wasser von 15°, in 70 Teilen siedendem Wasser und in 16 Teilen Alkohol.

Kocht man 1 g Phenacetin mit 10 ccm Salzsäure etwa eine Minute lang, verdünnt mit 100 ccm Wasser, läßt erkalten und filtriert, so wird das Filtrat auf Zusatz von 1—2 ccm Chromsäurelösung (3 : 100) allmählich intensiv rot gefärbt.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 0,5 g Phenacetin dürfen beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Organische Verunreinigungen: 0,5 g Phenacetin müssen sich in 10 ccm Schwefelsäure ohne Braunfärbung oder Verkohlung lösen.

Acetanilid: Erhitzt man 0,5 g Phenacetin mit 8 ccm Wasser zum Sieden, läßt erkalten und filtriert, so darf sich das Filtrat nach dem Kochen mit etwas Kaliumnitrit und verdünnter Salpetersäure und darauffolgendem Kochen mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure nicht verändern. Nach Schroeder lassen sich noch 2 Proz. Acetanilid durch Rotfärbung erkennen (Zsch. f. analyt. Chem. **28**, 376).

Phenol: Löst man 0,1 g Phenacetin in 10 ccm heißem Wasser, läßt erkalten und filtriert, so darf im Filtrat durch überschüssiges Bromwasser keine Trübung hervorgerufen werden.

Freie Säuren oder Basen: Eine 5-proz. alkoholische Lösung von Phenacetin muß ohne Einwirkung sein auf rotes und blaues Lackmuspapier.

Para-Phenetidin: 1 g Phenacetin trägt man in 5 g geschmolzenes Chloralhydrat ein, wobei eine klare und farblose Lösung entstehen muß. Dabei darf die Lösung nicht länger als 2—3 Minuten im Dampfbade

erhitzt werden, sonst färbt sich auch reines Phenacetin rosenrot. Bei Anwesenheit von p-Phenetidin färbt sich die Schmelze violett (Reuter, Pharm. Ztg. **36**. 185, dazu siehe Pharm. Zentralh. **32**, 313).

0,5 g Phenacetin werden unter Erwärmen in 2 ccm Alkohol gelöst und der Lösung 5 ccm Jodjodkaliumlösung (0,05 Jod : 1000) zugefügt. Das durch ausgeschiedenes Phenacetin erstarrte Gemisch erhitzt man zum Sieden bis Lösung erfolgt. Bei Gegenwart von Spuren p-Phenetidin wird die Lösung rosarot. Die Färbung wird deutlicher, wenn sich das Phenacetin wieder abgeschieden hat (Goldmann, Pharm. Ztg. **36**, 208).

Ortho- und Diamidoverbindungen: Eine Prüfung auf Verunreinigung mit genannten Stoffen ist für gewöhnlich nicht nötig, da die Handelsware fast immer davon frei ist. Eine diesbezügliche Prüfungsvorschrift findet sich in Pharm. Zentralh. **31**, 65 und **32**, 313.

Phtalsäure.

Phtalsäure: $C_6H_4 < \overset{COOH^{(1)}}{COOH^{(2)}}$ Molek.-Gew. 166,048 besteht aus farblosen bei 213° schmelzenden Blättchen oder Prismen, löslich in 200 Teilen Wasser, 10 Teilen Alkohol, 145 Teilen Äther, in Chloroform in Spuren; unlöslich in Benzol und Petroläther. Beim Erhitzen auf zirka 130° zerfällt sie allmählich in Phtalsäureanhydrid und Wasser.

Phtalsäureanhydrid: $C_6H_4 < \overset{CO}{CO} > O$. Molek.-Gew. 148,032, besteht aus langen, farblosen Nadeln, die bei 128° schmelzen, bei 277° sieden und in heißem Wasser unter Bildung von Orthophtalsäure ferner in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther löslich sind. Das Anhydrid beginnt schon unter seinem Schmelzpunkte zu sublimieren.

Die verdünnte, wäßrige Lösung der Phtalsäure gibt mit Bleiacetat einen weißen Niederschlag (noch im Verhältnis 1 : 10000), der sich schwer in überschüssiger Essigsäure, leicht in Salpetersäure auflöst. Schmilzt man etwas Phtalsäureanhydrid mit Resorcin in einem Reagensglase und löst nach dem Erkalten die braune Schmelze in etwas Alkali und viel Wasser, so erhält man eine stark fluoreszierende Flüssigkeit.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Phtalsäure darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Salzsäure: Eine Lösung von 1 g Phtalsäure in 25 ccm siedendem Wasser darf durch Silbernitratlösung nur schwach opalisierend getrübt werden.

Chlorverbindungen: 0,5 g Phtalsäure mischt man mit 1 g chlorfreiem Calciumkarbonat, befeuchtet mit Wasser, trocknet und glüht.

Wird der Glührückstand in Salpetersäure und Wasser zu 20 ccm gelöst, so darf diese Lösung durch Silbernitrat nur schwach opalisierend getrübt werden.

Benzoësäure: 1 g Phtalsäure schüttelt man mit 20 ccm Benzol und filtriert. Beim Verdunsten des letzteren darf kein Rückstand bleiben. Da das Anhydrid in Benzol löslich ist, muß es erst durch Lösen in heißem Wasser, Eindampfen und Trocknen bei 100° in die Orthosäure verwandelt werden.

Für technische Zwecke, wie z. B. in der Farbenindustrie, genügt ein Anhydrid, das bei 128° schmilzt, in Benzol löslich ist und sich ohne Rückstand verflüchtigt. Die zur Darstellung von Eosinfarbstoffen dienende Dichlorphtalsäure schmilzt bei 183—185°, die Tetrachlorphtalsäure unter Anhydridbildung bei 250°.

Anmerkung: m-Phtalsäure (Isophtalsäure) bildet lange feine Nadeln, die über 300° schmelzen und sich in etwa 4000 Teilen Wasser, leichter in Alkohol lösen. In Benzol, Chloroform und Petroläther ist sie unlöslich.

p-Phtalsäure (Paraphtalsäure) bildet kleine nadelförmige Krystalle, die beim Erhitzen sublimieren, ohne vorher zu schmelzen. Sie sind unlöslich in Benzol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform. Für gewöhnlich versteht man unter Phtalsäure das Anhydrid der Orthosäure. Meta- und Parasäure bilden kein Anhydrid.

Quantitative Bestimmung. Man löst 1 g Phtalsäure oder Anhydrid in 20 ccm Normalnatronlauge und 20 ccm Wasser und titriert mit Normalsalzsäure. 1 ccm der zur Neutralisation verbrauchten Normalnatronlauge entspricht 0,083024 g Phtalsäure oder 0,074016 g Phtalsäureanhydrid.

Pyrogallol.

$C_6H_3 . \overset{1}{O}H . \overset{2}{O}H . \overset{3}{O}H$. Molek.-Gew. 126,048.

Pyrogallol besteht aus farblosen, glänzenden Nadeln oder Blättchen, die bei 131° schmelzen (Pharm. Centralh. 38, 794 und Pharm. Ztg. 1897, 779). Es löst sich in 1,7 Teilen Wasser, in 1 Teil Alkohol und 1,2 Teilen Äther, schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die wäßrige Lösung reagiert sauer. Die wäßrige Lösung wird durch frisch bereitete Ferrosulfatlösung blau, durch Eisenchlorid braunrot gefärbt, durch Silbernitratlösung geschwärzt (Identitäts- und Farbenreaktionen siehe Mercks Reag.-Verz. 1903, 168).

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Pyrogallol muß sich beim Erhitzen ohne Hinterlassung eines wägbaren Rückstandes verflüchtigen.

Gallussäure: 2 g Pyrogallol müssen sich vollkommen klar in 5 ccm Äther (spez. Gew. 0,72) auflösen. 0,1 Proz. Gallussäure läßt sich so noch deutlich nachweisen, indem eine trübe Lösung entsteht oder ein geringer krystallinischer Rückstand ungelöst bleibt.

Resorcin.

$C_6H_4 . \overset{1}{O}H . \overset{3}{O}H$. Molek.-Gew. 110,048.

Resorcin kommt als krystallisiertes oder sublimiertes Präparat in den Handel. Es besteht aus farblosen Tafeln oder Prismen, die einen schwachen eigenartigen Geruch besitzen. Es schmilzt bei 110—111°. (Calderon gibt 119°, E. Schmidt 118°, die United States Pharmacop. 110—119° an. Nach meiner Erfahrung schmilzt reines Resorcin; gleichviel ob krystallisiert oder sublimiert, auch nach tagelangem Trocknen über Schwefelsäure bei 110—111°.)

Resorcin siedet bei 276°. Es löst sich in 1 Teil Wasser, 0,75 Teilen Alkohol (90 Proz.), leicht in Äther und Glyzerin, schwer in Benzol, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die wäßrige Lösung des Resorcins reagiert sauer. Erwärmt man 0,1 g Resorcin vorsichtig mit 0,2 g Weinsäure und 20 Tropfen Schwefelsäure, so entsteht eine intensiv karminrote Lösung. Eisenchlorid färbt die wäßrige Lösung violett. Die wäßrige Lösung wird durch Bleiessig, nicht aber durch Bleiacetat gefällt. (Farbenreaktionen: Chem. Centralbl. 1898, II, 1282, Pharm. Centralh. 39, 798 oder Mercks Reag.-Verz. 1903, 168.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 0,5 g Resorcin sind beim Erhitzen flüchtig, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

Freie Säuren: Da Resorcin an und für sich sauer reagiert, so ist eine Prüfung mit Lackmuspapier, wie sie bisher üblich und auch vom Deutschen Arzneibuch vorgeschrieben war, zwecklos; größere Mengen von Säure, z. B. Salizylsäure, wird man deshalb am besten durch Titration mit Normalalkali feststellen. Löst man 1 g Resorcin in 10 ccm Alkohol und gibt einige Tropfen Lackmoidlösung zu, so erhält man eine rotgefärbte Lösung, die mit 1—2 Tropfen (0,1 ccm) Normalnatronlauge violettblau gefärbt werden muß.

Diresorcin: Diese Verunreinigung kommt nur im sublimierten Resorcin vor. 1 g Resorcin muß sich in 20 ccm Wasser vollkommen klar auflösen oder doch nur einen minimalen, unlöslichen Rückstand geben, der sich auf Zusatz von Alkohol vollständig löst.

Phenol: Die wäßrige Lösung 1:20 darf beim Kochen keinen Phenolgeruch aufweisen.

Saccharin.

$C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>NH$. Molek.-Gew. 183,14.

Das reine Saccharin (Benzoësäuresulfinid) kommt als ein weißes, geruchloses Krystallpulver in den Handel. Es ist eine starke Säure, die Acetate zerlegt und gut charakterisierte Salze bildet. Das Natriumsalz, das sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol löst, wird von der Firma Heyden unter dem Namen Krystallose in den Handel gebracht. Andere Handelsnamen: Pharm. Centralh. 37, 195.) Saccharin schmilzt bei 224°. (Die Britische Pharmakopöe verlangt von dem „Gluside" benannten Saccharin den Schmlzp. 218,8—220°, die Österr. Pharmakop. verlangt 219 bis 220°.) Saccharin löst sich in Wasser 1 : 400, in Alkohol 1 : 30, in Benzol 1 : 1900 und in Äther 1 : 120, sowie leicht in Ammoniakflüssigkeit, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Aus Wasser krystallisiert es in rhombischen Blättchen, aus Alkohol oder Essigsäure in dicken Prismen, aus Aceton in monoklinen Krystallen, aus Äther in hexagonalen Täfelchen. Es sublimiert in dreiseitigen Tafeln.

Dampft man Saccharin mit Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein, gibt dann in der Wärme einige Tropfen Wasser oder 50-proz. Alkohol und ein Stückchen Ätzkali zu, so fließen beim Neigen der Schale blaue und rote Streifen vom Kali herab.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: Beim Verbrennen darf kein größerer Rückstand hinterbleiben. Reines Saccharin hat nur sehr geringe Mengen Asche. Langbein fand bei den Marken: Heyden 0,098 Proz., Fahlberg 0,06 Proz., Bayer 1,63 Proz. und Monnet 0,04 Proz. Asche (Zsch. angew. Chem. 1896, 494).

Fremde organische Stoffe: Saccharin darf beim Erhitzen nicht verkohlen und soll sich in der 20-fachen Menge Schwefelsäure höchstens mit weingelber Farbe lösen.

Chlorbenzoësäure: 0,5 g Saccharin mischt man unter Befeuchten mit Wasser mit 1 g chlorfreiem Calciumkarbonat, trocknet das Gemisch und glüht. Den Glührückstand löst man in Wasser und Salpetersäure zu 20 ccm und versetzt mit Silbernitratlösung, wobei keine Trübung von Chlorsilber entstehen darf.

Parasulfaminbenzoësäure: 1 g Saccharin schüttelt man bei 15° mit 70—80 g Äther einige Minuten lang, sammelt den ungelösten Rückstand auf einem kleinen Filter und trocknet bei 100°. Der Rückstand darf nicht höher schmelzen als 224°. Parasäure schmilzt bei 280 bis 283° und erhöht gegebenen Falls den Schmelzpunkt, da sie in Äther fast unlöslich ist und durch das Schütteln mit Äther, welcher fast alles Saccharin löst, im rückständigen Saccharin angereichert wird.

Benzoësäure und Salizylsäure: 1 g Saccharin kocht man mit cm Wasser, läßt erkalten und filtriert. Das Filtrat darf durch Eisen- rid weder getrübt noch violett gefärbt werden.

Mannit: 0,5 g Saccharin löst man in 10 ccm Wasser und 5 ccm iumkarbonatlösung (1 : 5), setzt 10 ccm Kupfersulfat (1 : 10) zu, :telt um und filtriert nach einigen Minuten. Zum Filtrat, gleichviel larin eine nachträgliche Trübung entsteht oder nicht, gibt man ı Natronlauge und erhitzt zum Sieden. Es muß ein brauner Nieder- g entstehen und eine farblose Lösung. Eine blaue Lösung zeigt uell Mannit an.

Quantitative Bestimmung. Da Saccharin von verschiedenem Sul- ehalte im Handel sich befindet, so wäre es am richtigsten, den t desselben durch quantitative Bestimmung festzustellen. Man : sich im Handel aber immer noch nach der Süßkraft, einer Be- ung von nur zweifelhaftem Werte, da die Empfindung eines mehr weniger süßen Geschmackes individuell ist oder sein kann. Da ie Süßkraft vom Gehalte an reinem Sulfinid abhängig ist und den Gehalt von Parasäure und anderen Bestandteilen, welche üß sondern unangenehm schmecken, beeinträchtigt wird, so wird ıweilen in die Lage kommen, sich durch quantitative Bestimmung ie Reinheit des Präparates orientieren zu müssen, wenn die oben)enen Prüfungen nicht genügend Aufschluß geben sollten. Nach nann (Pharm. Centralh. 35, 105. Dazu Grünhut, Zsch. f. analyt. 36, 534) verfährt man, wie folgt:

an erhitzt 10 g Saccharin mit 100 ccm 73-proz. Schwefelsäure äufigem Umschwenken 4—5 Stunden lang im siedenden Wasser- accharin wird hierbei vollständig in o-sulfobenzoësaures Ammon ihrt, während die Parasäure so gut wie nicht verändert wird. setzung geht in 2 Phasen vor sich:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\SO_2NH_2\end{matrix}$$ o-Sulfaminbenzoësäure

$$<\begin{matrix}COOH\\SO_2NH_2\end{matrix} + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\SO_3NH_4\end{matrix}$$ o-sulfobenzoësaures Ammon.

:rauf verdünnt man die Mischung mit einem gleichen Volum läßt erkalten, gibt ein Kryställchen reine Parasäure zu und Stunden lang stehen. Die Parasäure scheidet sich hierbei quan- s (bei sehr geringen Mengen erst nach 2—3 Tagen), wird in)ochschen Tiegel mit doppeltem Siebboden und Asbesteinlage t, mit kleinen Mengen kalten Wassers bis zum Verschwinden :felsäurereaktion ausgewaschen und bei 100° bis zur Gewichts- getrocknet. Das Gewicht der erhaltenen Parasäure fällt etwas aus, als den Tatsachen entspricht, da sie in Wasser, wenn

auch nur sehr wenig, löslich ist. Der Fehler ist aber so gering, daß man ihn für gewöhnlich vernachlässigen kann. Die so erhaltene Parasäure soll zwischen 270—280° schmelzen.

Das Filtrat der Parasäure verdünnt man mit Wasser im Maßkolben auf 500 ccm, nimmt davon 50 ccm und destilliert nach Übersättigen mit gebrannter Magnesia das Ammoniak in $^1/_2$ Normalschwefelsäure über. Durch Zurücktitrieren mit $^1/_2$ Normalkalilauge erhält man die vom Ammoniak verbrauchte Menge Säure und kann daraus den Saccharinstickstoff berechnen. 1 Proz. Ammoniakstickstoff entspricht 13,04 Proz. Saccharin. Den Gesamtstickstoff bestimmt man, indem man 1 g Saccharin mit 25 ccm konzentr. Schwefelsäure und 0,5 g Quecksilber im Kjeldahlschen Kolben 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, die Mischung in einem Literkolben auf 250 ccm verdünnt und nach Zugabe von überschüssiger (N-freier) Natron- oder Kalilauge und etwa 3 g (N-freiem) Zinkstaub das Ammoniak durch einstündiges Kochen überdestilliert und in 20 ccm $^1/_2$ Normalschwefelsäure auffängt. Aus der Differenz, welche die beiden angegebenen Stickstoffbestimmungen ergeben, läßt sich der Gehalt an Parasäure feststellen (Hefelmann, Pharm. Ztg. **41**, 379). Grünhut macht darauf aufmerksam, daß manche Saccharinsorten geringe Mengen Ammoniumverbindungen (er fand bis zu 0,046 Proz. Ammoniakstickstoff) enthalten und daß in solchen Fällen dieser Umstand in Rechnung zu bringen ist, indem man die Ammonverbindungen im nicht aufgeschlossenen Saccharin quantitativ bestimmt.

H. Langbein (Zsch. angew. Chem. 1896, 494) hat gefunden und durch Versuche bestätigt, daß sich der Gehalt von Parasäure im Saccharin leicht durch die Verbrennungswärme bestimmen läßt. Die Resultate dieser Methode sind sehr gute. Hierauf soll an dieser Stelle nur verwiesen werden.

Salizylsäure.

$C_6H_4 . \overset{1}{O}H . \overset{2}{C}OOH$. Molek.-Gew. 138,048.

Salizylsäure kommt in weißen, geruchlosen Nadeln oder als Pulver in den Handel. Sie schmilzt bei 156,5—157°, löst sich in etwa 445 Teilen Wasser von 15°, in 15 Teilen siedendem Wasser, in 2 Teilen Alkohol oder Äther, leicht in Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Auch in verschiedenen Salzlösungen ist sie löslich, wie z. B. in Ammoniumacetat, Ammoniumcitrat, Natriumphosphat, Borax etc., ferner in ätzenden und kohlensauren Alkalien und in Ammoniakflüssigkeit.

Die wäßrige Lösung der Salizylsäure wird durch Eisenchlorid dauernd violett und durch Kupfersulfat grün gefärbt. Freie Mineralsäuren oder Alkalien verhindern oder beeinträchtigen diese Farbenreaktion (Identitätsreaktionen: Millon, Pharm. Centralh. **37**, 448.

ltz, Pharm. Centralh. **37**, 455. Unterscheidungsreaktion der lsäure von Phenol und Resorcin: Zsch. analyt. Chem. **28**, 712).

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: Beim en muß Salizylsäure bis auf einen sehr geringen Rückstand flüchtig ler Glührückstand darf nicht mehr als 0,6 Proz. betragen.

Salzsäure: Die alkoholiche Lösung 1 : 10 darf nach Zusatz von ersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Fremde organische Stoffe: Salizylsäure darf beim Erhitzen verkohlen. 1 g Salizylsäure muß sich in 5 ccm Schwefelsäure Färbung auflösen. Löst man 0,5 g in absolutem Alkohol, so muß em Verdunsten des letzteren eine vollkommen farblose Krystall- hinterbleiben. Die gebildeten Krystalle dürfen an den Spitzen gelb gefärbt sein.

Phenol und Salol: 5 g Salizylsäure löst man in 100 ccm Natrium- atlösung (1 : 5), wobei bei Abwesenheit von Salol eine völlig klare entstehen muß. Diese Lösung schüttelt man mit 30 ccm Äther Die abgehobene Ätherschicht wird nochmals mit 30 ccm Wasser hüttelt und dann auf einem Uhrglase ohne Anwendung von Wärme ıtet. Der eventuell verbleibende Rückstand darf nicht nach riechen. Er wird in einigen Tropfen Alkohol gelöst und zum ıen Verdunsten bei Seite gestellt, wobei Salol auskrystallisiert, seinem Schmelzpunkt 42—43° erkannt werden kann.

nmerkung: Bei folgenden, eventuell vorkommenden Verunreini- der Salizylsäure wird wegen der Ausführlichkeit der Unter- smethoden auf die Originalabhandlungen verwiesen:

resotinsäuren, p-Oxybenzoësäure, Oxyphtalsäure: Zsch. Chem. **29**, 476 oder Pharm. Ztg. **34**, 327.

omologe der Salizylsäure: Pharm. Centralh. **29**, 635.

erunreinigungen der für physiologische Zwecke ver- en Salizylsäure: Pharm. Centralh. **32**, 92.

antitative Bestimmung. Man löst 1 g bei 50—60° getrockneter äure mit 90-proz. Alkohol zu 100 ccm. Davon titriert man unter Zugabe von Phenolphtalein mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge bis ıfärbung. 1 ccm $^1/_{10}$ Kalilauge entspricht 0,0138048 g Salizyl- der 1 g Salizylsäure verbraucht 72,4 ccm $^1/_{10}$ Kalilauge. Kleine en bei der Titration sind, wenn die qualitative Untersuchung esenheit von unorganischen Stoffen, von Phenol und Salol negativ en ist, auf einen Gehalt von homologen Säuren oder Kresotin- urückzuführen, auf welche in diesem Falle eigens zu prüfen ist. ch Messinger und Vortmann läßt sich die Salizylsäure auch isch bestimmen und zwar auch bei Anwesenheit von Benzoë- Berl. Ber. **23**, 2755.

Salol.

$C_6H_4 . OH . COOC_6H_5$. Molek. Gew. 214,08.

Salol besteht aus farblosen, rhombischen Tafeln, die einen schwach aromatischen Geruch besitzen. Es schmilzt bei 42—43°, löst sich in 10 Teilen Alkohol und 0,3 Teilen Äther, ist aber in Wasser fast unlöslich.

Die alkoholiche Lösung des Salols wird durch verdünnte Eisenchloridlösung violett gefärbt. Löst man etwa 0,5 g Salol in heißer Natronlauge und übersättigt mit Salzsäure, so scheidet sich Salizylsäure aus und es tritt ein Geruch nach Phenol auf.

Prüfung auf Verunreinigungen. Freie Säure: Streut man gepulvertes Salol auf mit Wasser befeuchtetes blaues Lackmuspapier, so darf letzteres nicht gerötet werden.

Salizylsäure: In ein Reagensglas gibt man etwas 10-proz. Ferrosulfatlösung und schichtet darüber eine Lösung von 0,1 g Salol in 5 ccm Äther. Bei Anwesenheit von Spuren Salizylsäure entsteht an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten in kurzer Zeit ein violetter Ring.

Fremde organische und anorganische Stoffe, wie Salizylsäure, Phenolnatrium, Natriumsalizylat, Chlornatrium und Natriumsulfat oder -phosphat: 0,5 g Salol dürfen beim Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen.

2 g Salol schüttelt man mit 100 ccm Wasser und filtriert. Das Filtrat darf weder durch verdünnte Eisenchloridlösung noch durch Silbernitrat- oder Baryumchloridlösung verändert werden.

Santonin.

$C_{15}H_{18}O_3$. Molek.-Gew. 246,144.

Santonin besteht aus farblosen, geruchlosen, bitter schmeckenden, glänzenden, rhombischen Täfelchen, die bei 170° schmelzen. Es löst sich in etwa 5000 Teilen Wasser von 15°, in 250 Teilen siedendem Wasser, in 44 Teilen Alkohol von 15°, in 3 Teilen siedendem Alkohol und in 4 Teilen Chloroform; ferner in 125 Teilen Äther, in konzentrierten Säuren, in fetten und ätherischen Ölen, in ätzenden und kohlensauren Alkalien, fast gar nicht in Petroläther.

Schüttelt man 0,1 g Santonin mit einer kalten Mischung von 10 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Wasser, so darf keine Färbung eintreten, erhitzt man diese Mischung bis nahe zum Sieden und setzt einige Tropfen Eisenchlorid zu, so entsteht eine violette Färbung.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Santonin darf beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Organische Verunreinigungen: Mit Schwefelsäure oder Salzsäure durchfeuchtet, darf sich Santonin nicht sofort färben.
Freie Säuren: Eine heiße Lösung von 1 g Santonin in 10 ccm Weingeist muß neutral reagieren.

Schwefelkohlenstoff.

CS_2. Molek.-Gew. 76,12.

Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, klare, neutrale, leicht entzündliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,272 und dem Siedepunkt 46—47°. (Deutsche Arzneibuch verlangt den Siedep. 46°.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Reiner Schwefelkohlenstoff ist meist durch Schwefel verunreinigt, der aber in geringen Spuren auch in reinsten Handelssorten fast immer zu finden ist. Verdunstet man Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade, so darf nur eine Spur Schwefel zurückbleiben. Schüttelt man Schwefelkohlenstoff mit Bleiacetat, so darf letzteres nicht gebräunt werden.

Quantitative Bestimmung. Eine quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs ist für gewöhnlich nicht nötig, wenn er den oben angegebenen Anforderungen entspricht. Wenn aber eine Analyse für nötig gehalten wird, so verfährt man nach den Angaben von Luck (Zsch. f. anal. Chem. **11**, 410), A. W. Hofmann (Zsch. f. analyt. Chem. **20**, 125), Grete (Zsch. f. analyt. Chem. **21**, 133 oder Liebigs Annalen **190**, 211) und Macagno (Zsch. f. analyt. Chem. **21**, 133 oder Gaz. chimic. ital. 20), indem man eine gewogene Menge Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Kalilauge gibt, nach kurzer Einwirkung mit Essigsäure ansäuert und mit Kupfersulfat das fast unlösliche xanthogensaure Kupfer (gelber krystallinischer Niederschlag) ausfällt. Das Kupfer läßt sich titrimetrisch nach Grete und Macagno bestimmen, oder als Kupferoxyd zur Wägung bringen. Aus den erhaltenen Werten läßt sich der Schwefelkohlenstoff berechnen, da einem Äquivalent Kupfer zwei Äquivalente Schwefelkohlenstoff entsprechen. Eine titrimetrische Bestimmung ist auch in der Zsch. f. angew. Chem. 1899, 75 beschrieben. (Siehe über Bestimmung von Schwefelkohlenstoff Bd. II S. 751 f.)

Strychnin.

$C_{21}H_{22}N_2O_2$. Molek.-Gew. 334,256.

Strychnin kommt als weißes, krystallinisches Pulver oder in farblosen rhombischen Krystallen in den Handel, die bei 266° schmelzen. Es löst sich in 6600 Teilen kaltem und in 2500 Teilen siedendem Wasser, in 100 Teilen kaltem und 12 Teilen siedendem, 90-proz. Alkohol, in 6 Teilen Chloroform, schwer in Äther, Benzol, Amylalkohol und Schwefelkohlen-

stoff; fast unlöslich ist es in absolutem Äther und absolutem Alkohol. Es verbrennt unter Verkohlung.

Prüfung: wie bei Strychninnitrat.

Strychninnitrat. $C_{21}H_{22}N_2O_2 . HNO_3$. Molek.-Gew. 397,304. Strychninnitrat bildet farb- und geruchlose Nadeln von sehr bitterem Geschmack. Es löst sich in 90 Teilen Wasser und 70 Teilen 90-proz. Alkohol, fast unlöslich ist es in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Gibt man zur wäßrigen Lösung des Strychninnitrats Kaliumdichromatlösung, so scheiden sich rotgelbe Krystalle ab, die, in Schwefelsäure gegeben, vorübergehend blauviolett gefärbt werden.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Strychninnitrat darf beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen.

Chlorid und Sulfat: Die wäßrige Lösung (1:100) darf weder durch Silbernitratlösung noch durch Baryumchloridlösung verändert werden.

Brucin: Mit Salpetersäure verrieben, darf sich Strychninnitrat nur gelb, aber nicht rötlich färben.

Organische Verunreinigungen: In Schwefelsäure muß sich Strychninnitrat ohne Färbung und ohne Verkohlung auflösen.

Strychninnitrat läßt sich unter den bei Chininhydrochlorid angegebenen Bedingungen maßanalytisch bestimmen. 1 ccm $^1/_5$ Norm.-Kalilauge entspricht 0,0794608 g Strychninnitrat.

Die freie Base kann in derselben Weise wie Morphin (siehe dieses!) titrimetrisch bestimmt werden, eventuell auch in alkoholischer Lösung unter Verwendung von Lackmoid. 1 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Salzsäure = 0,0334256 g Strychnin.

Sulfanilsäure.

$C_6H_4 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{4}{S}O_3H + 2H_2O$. Molek.-Gew. 209,188.

Die Sulfanilsäure besteht aus farblosen, nadelförmigen Krystallen, die keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen, sondern beim Erhitzen auf 280—300° verkohlen. Die Sulfanilsäure löst sich schwer in kaltem Wasser (etwa in 150 Teilen), leichter in heißem Wasser; in Alkohol, Äther und Benzol ist sie unlöslich.

Löst man einige Kryställchen Sulfanilsäure in 50 ccm Wasser und gibt ebensoviel Naphthylaminsulfat zu, so entsteht auf Zusatz von einem Tropfen wäßriger Natriumnitritlösung eine kirschrote Färbung, die sehr bald in gelbrot übergeht, unter Ausscheidung eines braunroten Niederschlages.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 0,5 g Sulfanilsäure dürfen beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

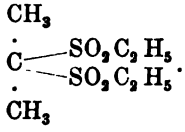
Schwefelsäure (Anilinsulfat): Eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure
25 ccm siedendem Wasser darf durch einige Tropfen Chlorbaryum-
sung nicht verändert werden.

Salzsäure (Anilinchlorid): Schüttelt man 1 g Sulfanilsäure mit
ccm Wasser und filtriert, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung
chstens schwach opalisierend getrübt werden.

Anilinsalze: Erwärmt man 1 g Sulfanilsäure mit 10 ccm Natron-
ige und gibt etwas Chloroform zu, so darf kein Geruch nach Iso-
ril auftreten. Man löst 3 g Sulfanilsäure in 10 ccm Wasser und
ccm Natronlauge unter gelindem Erwärmen auf, läßt erkalten und
üttelt mit 25 ccm Äther aus. Hierauf läßt man $^1/_4$ Stunde zum
setzen in einem Scheidetrichter stehen, läßt die wäßrige Lösung
ließen und filtriert den Äther durch ein trockenes Filter. Ferner
t man in eine 200 ccm fassende Glasstöpselflasche 75 ccm Wasser,
ccm Äther, einige Tropfen Jodeosinlösung und soviel $^1/_{10}$ Normal-
zsäure (etwa 1—3 Tropfen), bis nach kräftigem Umschütteln die
rige Schicht gerade farblos geworden ist. Jetzt gibt man den
Ausschüttelung der alkalischen Sulfanilsäurelösung verwendeten
er zu und schüttelt kräftig durch. Die wäßrige Schichte darf
i nur eine sehr geringe Rosafärbung annehmen und muß nach Zu-
von 1 Tropfen $^1/_{10}$ Norm.-Salzsäure und erneutem Schütteln voll-
men farblos werden.

Quantitative Bestimmung. Man löst 1 g Sulfanilsäure in 10 ccm
nal-Natronlauge und etwas Wasser und titriert mit Normal-Salz-
unter Verwendung von Phenolphtalein. 1 ccm der zur Neutrali-
verbrauchten Normal-Natronlauge entspricht 0,209188 g Sulfanil-
. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Sulfanilsäure leicht ver-
rt und daß man infolgedessen entsprechend zu hohe Resultate
kann.

Sulfonal.



Molek.-Gew. 228,248.

Sulfonal bildet farblose, geschmack- und geruchlose, prismatische
lle, die bei 125—126° schmelzen und gegen 300° unter geringer
ung sieden. Es löst sich in 15 Teilen siedendem Wasser und in
ilen Wasser von 15°, in 2 Teilen siedendem und in 65 Teilen
l von 15° und in etwa 135 Teilen Äther. Die Lösungen von
l sind neutral. Erhitzt man Sulfonal mit Holzkohlepulver oder
lium, so tritt ein Geruch nach Merkaptan auf.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 0,5 g Sulfonal dürfen beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Gepulvertes Sulfonal, auf mit Wasser befeuchtetes blaues Lackmuspapier gebracht, darf letzteres nicht röten.

Schwefelsäure und Salzsäure: Man löst 1 g Sulfonal in 50 ccm siedendem Wasser, läßt erkalten und filtriert. Die eine Hälfte des Filtrates versetzt man mit Chlorbaryumlösung, die andere mit Silbernitratlösung. In beiden Fällen darf die Lösung keine Trübung oder Veränderung zeigen.

Fremde organische Stoffe: 1 g Sulfonal mit 10 ccm Schwefelsäure übergossen darf sich nicht färben.

Merkaptol und oxydierbare Stoffe: Kocht man 1 g Sulfonal mit 50 ccm Wasser, so darf kein knoblauchartiger Geruch auftreten. Nach dem Erkalten und Filtrieren dieser Lösung dürfen 10 ccm derselben nach Zugabe von einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) nicht sofort farblos werden.

Tannin.

Acidum tannicum, $C_{14}H_{10}O_9$. Molek.-Gew. 322,08.

Tannin kommt als ein gelbliches Pulver oder als krystallähnliche Schuppen in den Handel. Es soll nur einen schwachen Geruch besitzen und sich in Wasser und Alkohol vollkommen klar auflösen. Es löst sich in 1 Teil Wasser, 2 Teilen Alkohol, 8 Teilen Glyzerin und in Essigäther, fast gar nicht in Äther, Chloroform, Benzin, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Nach Procter (Pharm. Journ. Transact. 1889, 351) lösen sich:

in	100	Teilen	kaltem Wasser	253	Teile	trockenes Tannin
-	100	-	heißem -	300	-	- -
-	100	-	absolut. Alkohol	120	-	- -
-	100	-	Chloroform	0,007	-	- -
-	100	-	Benzol noch weniger			

in Salzlösungen nur Spuren.

Die wäßrige Lösung des Tannins wird durch Eisenchlorid blauschwarz gefällt; auf Zusatz von Schwefelsäure verschwindet der Niederschlag wieder. Verdünnte Lösungen werden nur blauschwarz gefärbt. Lösungen von Brechweinstein, Alkaloiden, Eiweiß und Leim werden durch Tannin gefällt. Unterscheidungsreaktionen von Gallus- und Gerbsäure siehe unter Gallussäure.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: Beim Verbrennen soll Tannin nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen, der nicht über 0,2 Proz. betragen darf. Auch die reinsten Sorten des

ɛls haben einen durchschnittlichen Aschengehalt von 0,15 Proz., der ɜächlich aus Eisenoxyd besteht. Das Verlangen des Deutschen ibuches, daß kein wägbarer Rückstand bleiben soll, erfüllt kein ɛlsprodukt.

Zucker, Dextrin, Extraktivstoffe: Mischt man 10 ccm einer ɑlösung (10 + 50) mit 10 ccm Alkohol (90-proz.), so muß dieselbe ɛleiben; auch auf weiteren Zusatz von 5 ccm Äther darf keine ŋg entstehen.

Gallussäure: Auch das reinste Tannin enthält Spuren von Gallus- die an der Rotfärbung der Tanninlösung mit Cyankaliumlösung erwerden können. Größere Mengen von Gallussäure lassen sich nach ei Gallussäure angegebenen Verfahren quantitiv bestimmen.

Wassergehalt: Trocknet man 5 g Tannin bei 100° bis zur Gekonstanz, so soll der Trockenrückstand nicht weniger als 4,4 g ɛn, einem Maximalgehalt von 12 Proz. Feuchtigkeit entsprechend.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Tannins ach der unter Gallussäure angegebenen Methode ausgeführt werden ach dem Verfahren von Löwenthal-Schröder oder aus dem ɛewicht der Lösung nach Hammer. Siehe unter Gerbstoffe, u. 714.

Traubenzucker.

$C_6H_{12}O_6$. Molek.-Gew. 180,096.

$C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Molek.-Gew. 198,112.

er wasserfreie Traubenzucker besteht aus weißen, geruchlosen, , zu Warzen vereinigten Prismen oder einem weißen Krystall- on süßem Geschmack. Die Süßkraft ist nicht ganz halb so s bei Rohrzucker. Der mit Wasser krystallisierende Traubenbildet weiße, körnig-krystallinische Massen. Der wasserfreie ɪzucker schmilzt bei 146°, der wasserhaltige bei etwa 85°. Der ɯasserfreie Traubenzucker des Handels enthält gewöhnlich noch Mengen Wasser, die den Schmelzpunkt herabdrücken. Traubenlöst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in siedenkohol.

kalische Kupfer- und Wismutlösungen, auch Kupferacetatlösung von Traubenzucker beim Erwärmen reduziert. Reaktionen des zuckers: siehe Pharm. Centralh. **35**, 50 und Mercks Reag.-Verz. ɔ5.

üfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 5 g Traubenlürfen beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen.

hwefelsäure: Die wäßrige Lösung von Traubenzucker (1 : 10) ch Baryumchloridlösung nicht verändert werden.

Salzsäure: Dieselbe Lösung darf nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden, oder doch nur eine sehr geringe Opaleszenz aufweisen.

Rohrzucker: 1 g Traubenzucker löst sich bei 15° in 10 ccm Schwefelsäure ohne Färbung auf; im Laufe einer Viertelstunde darf nur eine weingelbe Färbung entstehen.

Dextrin: 1 g Traubenzucker löse sich ohne Rückstand in 20 ccm siedendem, 90-proz. Alkohol. Die wäßrige Lösung des Traubenzuckers (1 : 10) darf auf Zusatz von stark verdünnter Jodlösung nicht rötlich gefärbt werden.

Quantitative Bestimmung. Den Wassergehalt des Traubenzuckers bestimmt man durch Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

Den Dextringehalt in nicht reinem Traubenzucker bestimmt man indirekt, indem man den Gehalt an Traubenzucker, Wasser und Asche feststellt und den Rest als Dextrin berechnet, oder indem man den Traubenzucker vor und nach der Inversion bestimmt und aus der Differenz das Dextrin berechnet. Quantitative Bestimmung nach Harvey W. Wiley, Zsch. f. analyt. Chem. **22**, 592.

Der Gehalt an Traubenzucker läßt sich auf verschiedene Weise ermitteln:

1. durch Polarisation seiner wäßrigen Lösung, siehe Landolt, Berl. Ber. **21**, 191 oder Zsch. f. analyt. Chem. **28**, 203.

2. aus dem spez. Gew. der wäßrigen Lösung, siehe Zsch. f. analyt. Chem. **22**, 454.

3. nach dem Reduktionsverfahren mit Fehlingscher Lösung, indem man in bekannter Weise titrimetrisch verfährt, oder gewichtsanalytisch durch Wiegen des Kupferoxyduls. (H. Ost, Zsch. f. analyt. Chem. **29**, 645; vergl. auch oben S. 559.) (B. Haas hat vergleichende Bestimmungen nach der Fehlingschen, Sachsseschen und polarimetrischen Methode ausgeführt: Zsch. f. analyt. Chem. **22**, 215.) In letzterem Falle kann man sich vorteilhaft der Tabelle von Allihn bedienen. (Zsch. f. analyt. Chem. **22**, 449.) Einfacher und sicherer arbeitet man nach dem titrimetrischen Verfahren von E. Riegler (Zsch. f. analyt. Chem. **37**, 22).

Dieses Verfahren beruht auf der Bestimmung des Kupfers in einem bestimmten Volum Fehlingscher Lösung vor und der Bestimmung des Kupfers in einem gleichen Volum Fehlingscher Lösung nach der Reduktion vermittelst Traubenzucker und zwar auf jodometrischem Wege im Sinne der Gleichung:

$$2\,Cu\,SO_4 + 4\,KJ = 2\,K_2\,SO_4 + Cu_2\,J_2 + J_2.$$

Man stellt sich eine Kupferlösung (69,28 g krystallisiertes Kupfersulfat im Liter enthaltend) und eine Seignettesalzlösung (346 g Seignette-

lz und 100 g Ätznatron im Liter enthaltend) her und macht folgenden ntrollversuch: In einen 200 ccm fassenden Kolben bringt man 10 ccm pferlösung, 10 ccm Seignettesalzlösung, 100 ccm Wasser und 2 ccm ıe konzentrierte Schwefelsäure, schüttelt gut um, fügt 10 ccm 10-proz. 3rige Jodkaliumlösung zu und mischt gut. Nach etwa 10 Minuten fügt ı etwas Stärkelösung zu und titriert das freie Jod mit $^1/_{10}$ Normal-riumthiosulfat, bis die Blaufärbung verschwindet und die Lösung etwa Minuten lang sich nicht mehr blau färbt. Tritt nach Verlauf von inuten noch eine Blaufärbung ein, so läßt man sie unberücksichtigt. 1 ccm Thiosulfatlösung sind 0,00635 g Kupfer in Rechnung zu gen. Sind die Lösungen richtig hergestellt, so werden 10 ccm Kupfer-ıg 27,8 ccm Thiosulfatlösung verbrauchen; demnach ist die Kupfer-ge $= 27{,}8 \times 0{,}00635 = 0{,}1765$ g. Wenn mehr oder weniger als ccm verbraucht wurden, so ist das entsprechende Volum an Stelle 27,8 als Faktor zu setzen.

Zur Ausführung der Zuckerbestimmung bringt man in ein etwa cm fassendes Becherglas 10 ccm Kupferlösung, 10 ccm Seignette-sung, 30 ccm Wasser, erhitzt die Mischung zum Sieden und läßt n einer höchstens 1-proz. Traubenzuckerlösung zufließen. Man die Mischung noch einige Zeit im Sieden, läßt alsdann den rschlag absetzen, filtriert (mit Hilfe der Saugpumpe) durch ein filter und wäscht mit etwa 80 ccm Wasser nach. Das Filtrat gibt ı einen 200 ccm fassenden Kolben, gibt 2 ccm Schwefelsäure zu, n 10 ccm Jodkaliumlösung und nach 10 Minuten etwas Stärkelösung, man wie oben mit Thiosulfatlösung titriert. Ist V die Anzahl brauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, so ist die Kupfer-welche durch den angewendeten Zucker reduziert wurde, = - V) . 0,00635. Aus der Tabelle von Allihn S. 559 entnimmt man kermenge, welche der gefundenen Kupfermenge entspricht.

Thymol.

$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C_3}H_7 . \overset{3}{O}H$. Molek.-Gew. 150,112.

ymol bildet farblose, hexagonale Krystalle von Thymian ähn-Geruche und aromatischem Geschmacke. Es schmilzt bei 50 bis siedet bei etwa 230°. In Wasser sinkt es unter, da es in festem das spez. Gew. 1,028 hat, in geschmolzenem Zustande dagegen chter als Wasser, so daß es auf letzterem schwimmt. Thymol leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und er, sowie in Natronlauge, dagegen schwer in Wasser (1 : 1000). ein Kryställchen Thymol in heißer Kalilauge und gibt einige Chloroform zu, so färbt sich die Mischung beim Schütteln violett.

Löst man 1 g Thymol in 4 g Schwefelsäure und gießt diese Lösung, nachdem man sie 5 Minuten lang gelinde erwärmt hat, in 50 ccm Wasser, gibt alsdann Bleikarbonat im Überschuß zu und läßt bei etwa 40° eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln stehen, so erhält man nach dem Filtrieren im Filtrat auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung. (Thymol wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf etwa 60° rosenrot gefärbt und geht dabei in Thymolsulfosäure über.) Löst man ein Kryställchen Thymol in 1 ccm Eisessig und gibt 6 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure zu, so färbt sich die Lösung blaugrün. (Identitätsreaktionen: Zsch. analyt. Chem. **21**, 576; **22**, 574; **29**, 205, 572.)

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Thymol darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Die wäßrige und alkoholische Lösung des Thymols darf blaues Lackmuspapier nicht röten.

Phenol: Die wäßrige Lösung (1 : 1000) darf auf Zusatz von Bromwasser nur milchig getrübt werden, aber keinen krystallinischen Niederschlag geben. Dieselbe Lösung darf durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt werden.

Quantitative Bestimmung. Nach Messinger und Vortmann (Berl. Ber. **23**, 2753; Journ. prakt. Chem. 1900, 237.) kann man Thymol in folgender Weise schnell und bequem titrimetrisch bestimmen:

Man löst 2,5 g Thymol in 25 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,17) und verdünnt im Maßkolben mit Wasser zu 250 ccm. 25 ccm dieser Lösung gibt man in einen 250 ccm fassenden Maßkolben und läßt unter Umschwenken 100 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung zufließen, wobei ein braunroter Niederschlag entsteht. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure füllt man bis zur Marke auf, filtriert und titriert das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat. Aus der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Jodlösung berechnet man die für 1 g Thymol nötige Menge Jod und multipliziert diese Zahl mit 29,59, um den Prozentgehalt des untersuchten Präparates an Thymol zu erfahren.

Vanillin.

Methylprotokatechualdehyd . $C_6H_3 . \overset{1}{C}OH . \overset{3}{O}CH_3 . \overset{4}{O}H$.

Molek.-Gew. 152,064.

Das künstlich dargestellte Vanillin ist dem aus Vanille gewonnenen in allen Eigenschaften vollkommen gleich. Es kommt in farblosen bis schwach gelblich gefärbten Nadeln in den Handel, welche vanilleartig riechen. Es schmilzt bei 81—82° und siedet bei 285°. (Vollkommen reines Vanillin schmilzt bei 83°; Welmans, Pharm. Ztg. **43**, 634.)

illin löst sich in 100 Teilen Wasser von 15° und in 20 Teilen endem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelenstoff. Die kaltgesättigte Lösung in Wasser wird durch Eisenrid violett gefärbt. Beim Erwärmen dieser Mischung tritt eine nliche Färbung ein und es scheiden sich feine Nadeln (Dehydrodilin) aus. Löst man 0,1 g Vanillin und 0,2 g Pyrogallol in 5 ccm hol und gibt 10—15 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) o färbt sich die Mischung intensiv rot.— Farbenreaktionen: Zsch. t. Chem. **28**, 247, 251; **38**, 469; **36**, 775.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: Verbrennt),3 g Vanillin, so darf kein wägbarer Rückstand bleiben.

Fremde organische Stoffe, Zucker, teerartige Substanzen: 0,1 g in löst sich in 20 ccm Schwefelsäure mit weingelber Farbe auf; Bräunung oder Verkohlung darf nicht stattfinden.

Cumarin läßt sich in Vanillin durch Schmelzen mit Kali nach-, wobei Salizylsäure und Essigsäure entstehen, die sich leicht zieren lassen. Aus Vanillin entsteht bei gleicher Behandlung atechusäure.

Einfacher verfährt man nach Hess und Prescott (Pharm. Review Durch eine ätherische Vanillinlösung leitet man trocknes Ammoniakbei die Aldehydammoniakverbindung des Vanillins ausfällt. Durch ln mit Ammoniakflüssigkeit wird dann alles Vanillin der ätherischen entzogen, während Cumarin im Äther gelöst bleibt und nach dem ten desselben daran erkannt werden kann, daß der verbleibende nd nach dem Trocknen einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigt. schmilzt bei 67°.

Acetanilid und Benzoësäure, welche im Handelsvanillin event. ilschung vorkommen können, lassen sich durch ihre Identitäts-n nachweisen.

Quantitative Bestimmung. Durch die quantitative Bestimmung läßt Reinheit des Vanillins mitkontrollieren. Nach Welmans ver- g Vanillin 0,36842 g Ätzkali oder 6,58 Normal-Kalilauge, so Vanillin leicht titrimetrisch bestimmen läßt:

Vanillin löst man in 25 ccm Alkohol und 25 ccm alkoholischer Kalilauge und titriert nach Zusatz von Phenolphtalein den Über- Kalilauge mit $^1/_2$ Norm.-Salzsäure zurück. Die Anzahl der ver- ccm Kalilauge multipliziert man mit 0,07604, um die Menge tersuchten Material enthaltenen Vanillins zu erhalten.

kolorimetrische Methode von Frank X. Moerk (Zsch. f. analyt. 242.) liefert nur annähernde Werte; sie beruht auf der blau-bung, die in mit Brom versetzter Vanillinlösung durch Eisen-alten wird.

Zimtsäure.

$C_6H_5 . CH : CH . CO OH$. Molek.-Gew. 148,064.

Die Zimtsäure besteht aus farblosen, fast geruchlosen Nadeln oder rhombischen Prismen, die bei 133° schmelzen und bei 300° unter teilweiser Zersetzung sieden. Sie löst sich in etwa 3500 Teilen kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser, in 4,5 Teilen Alkohol, 17 Teilen Chloroform und 110 Teilen Schwefelkohlenstoff. Erwärmt man 0,1 g Zimtsäure im Wasserbade mit 20 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so tritt ein Geruch nach Benzaldehyd auf.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 1 g Zimtsäure muß beim Erhitzen und gelinden Glühen ohne Rückstand verbrennen.

Schwefelsäure und Salzsäure: Eine Lösung von 1 g Zimtsäure in 25 ccm siedendem Wasser darf weder durch Baryumnitratlösung noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

Fremde organische oder harzige Stoffe: 1 g Zimtsäure löst sich in heißer Schwefelsäure höchstens mit weingelber, nicht aber mit brauner Farbe auf.

Benzoësäure: Schüttelt man 1 g Zimtsäure mit 100 ccm Wasser während einer Stunde bei 20° öfter gut durch und filtriert, so dürfen 50 ccm des Filtrates nicht mehr als 1,4 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge zur Neutralisation erforden. (Als Indikator verwendet man Phenolphtalein.) Zimtsäure löst sich bei 20° im Verhältnis 1 : 2400, Benzoësäure 1 : 360. Bei gleicher Behandlung wie oben liefert Benzoësäure ein Filtrat, von dem 50 ccm 11,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge erfordern. Spuren von Benzoësäure lassen sich auf diese Art in der Zimtsäure nicht nachweisen, wohl aber ein Gehalt von über 1 Proz. Eine Zimtsäure, die 1 Proz. Benzoësäure enthält, verbraucht nach obiger Angabe 1,6 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge.

Quantitative Bestimmung. Man löst 1 g Zimtsäure in 10 ccm Normal-Natronlauge und etwas Wasser und titriert mit Normal-Salzsäure. 1 ccm verbrauchter Natronlauge entspricht 0,148064 g Zimtsäure.

Zitronensäure.

$C_6H_8O_7 + H_2O$. Molek.-Gew. 210,08.

Die Zitronensäure besteht aus großen, farblosen, rhombischen Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft nicht verwittern, ihr Wasser aber bei 100° vollständig verlieren. An feuchter Luft zerfließt sie oberflächlich. Die krystallisierte Zitronensäure hat keinen festen Schmelzpunkt, da sie schon bei 70—75° zusammensintert, die wasserfreie Säure schmilzt bei 153—154°. Zitronensäure löst sich in 0,55 Teilen Wasser, in 1 Teil Alkohol und in zirka 50 Teilen

ıer. Löst man 0,1 g Säure in 1 ccm Wasser und gibt 40—50 ccm kwasser zu (die Lösung muß alkalisch reagieren), so entsteht beim ıhen ein weißer, flockiger Niederschlag, der sich beim Abkühlen der ung innerhalb 3 Stunden wieder löst.

Prüfung auf Verunreinigungen. Anorganische Stoffe: 0,5 g Zitroäure müssen beim Erhitzen ohne wägbaren Rückstand verbrennen.

Calciumcitrat: Die Lösung der Säure (1 : 10) in Wasser darf Übersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Ammonoxalatlösung verändert werden.

Blei, Kupfer, Eisen: Löst man 5 g Zitronensäure in 10 ccm er und setzt so viel Ammoniakflüssigkeit zu, daß die Lösung nur ıch sauer reagiert, so darf durch Schwefelwasserstoff keine Veräng der Lösung hervorgerufen werden.

Schwefelsäure: Die wäßrige Lösung der Säure (1 : 10) darf Chlorbaryumlösung nicht getrübt werden.

Zucker, Weinsäure, Oxalsäure: Eine Mischung aus 1 g ensäure nnd 10 ccm Schwefelsäure, welche in einem mit Schwefelgereinigten Porzellanmörser bereitet worden ist, darf sich höchstens ıber nicht braun färben, wenn sie in einem Reagensglase eine lang im siedenden Wasserbade erwärmt wird.

g Zitronensäure in 2 ccm Wasser gelöst darf auf Zusatz von pfen Kaliumacetatlösung und 5 ccm Alkohol nicht getrübt werden ch nach längerem Stehen keine krystallinische Ausscheidung erlassen.

eaktionen auf Weinsäure in Zitronensäure siehe auch Mercks erz. 1903, 170.

ıantitative Bestimmung. 1 g krystallisierte Zitronensäure (mit 1 aq.) zur Neutralisation 14,3 ccm Normal-Kalilauge. 1 ccm Normale entspricht 0,070027 g Zitronensäure. Als Indikator verwendet nolphtalein.

Die Weinsäureindustrie.

Von

Dr. Hermann Rasch,

Königl. Gewerbeinspektor in Berlin.

Die Abfallprodukte der Weinbereitung dienen der Weinsäureindustrie als Rohmaterial. Aus ihnen werden Weinsäure, Weinstein und einige andere weinsaure Salze, wie Seignettesalz, neutrales weinsaures Kalium, Brechweinstein und Eisenweinstein, technisch gewonnen.

Die Rohmaterialien der Weinsäureindustrie lassen sich unter den Namen „Weinhefe, Rohweinstein und weinsaurer Kalk" zusammenfassen; sie werden durch Trocknen oder durch einfache Krystallisations- und Fällungsprozesse aus den Rückständen der Weinbereitung gewonnen. Die Weinsäure ist in diesen Materialien als Weinstein oder als neutrales Calciumtartrat oder als Gemisch dieser beiden Salze enthalten.

Die Weinhefe, der Bodensatz des ausgegorenen Traubenmostes, ist das wichtigste Rohmaterial. In feuchtem Zustande ist die von dem neuen Wein abgepreßte Weinhefe eine zähe, lehmartige Masse von weinähnlichem, gleichzeitig widerlichem Geruche und schmutziggelber bis dunkelroter Farbe. Die Weinhefe wird am Produktionsort getrocknet, und zwar möglichst schnell und gründlich, damit der Weinsäuregehalt nicht durch Vegetation von Spalt- und Schimmelpilzen zurückgeht. Die getrocknete Weinhefe ist die übliche Handelsware. Sie besteht aus gelblichen bis dunkelroten unregelmäßigen Stücken, deren mittlere Größe etwa einer Walnuß entspricht. Ihr Gehalt an Weinsäure, die in Form von Kaliumbitartrat und neutralem Calciumtartrat vorhanden ist, beträgt etwa 15—30 Proz., selten bis zu 40 Proz. Im übrigen besteht die Weinhefe aus den getrockneten Hefezellen und enthält außer kleinen Mengen anorganischer Salze noch zufällige Verunreinigungen, die aus dem Traubensaft oder von den zur Behandlung des Weins verwandten Materialien herrühren (Schalen, Rippen und Kerne der Trauben, Ton, Schwefel und Gips). Man unterscheidet nach ihrem Ursprungslande italienische, spanische, französische, österreichisch-ungarische und Levan-

ner Hefen. Unter dem letzten Namen werden dalmatinische, griechische rkische, südrussische u. s. w. Hefen zusammengefaßt. Die Hefen igen nach ihrem Produktionsort einige charakteristische Verschieden- iten, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann (vergl. dar- er Warington, Journ. Chem. Society 1875, 18, 925 und Rasch, brikat. d. Weins., Berlin 1897).

Unter dem Namen „Rohweinstein" werden alle weinsteinhaltigen ımaterialien mit mehr als 40 Proz. Weinsäure zusammengefaßt. Man erscheidet Faßweinstein, der durch Ausklopfen von Weinfässern ge- ınen wird, und Hefenkrystalle und Tresterfloß, die durch Auskochen Auskrystallisieren aus Weintrestern und minderwertigen Hefen dar- ellt werden. Die besten halbraffinierten Weinsteine, St. Antimo- ıtalle, bilden das Rohmaterial für die Fabrikation der Cristalli tar- von Seignettesalz und anderen weinsauren Salzen.

Limo, Sablons und weinsaurer Kalk sind Halbfabrikate, die durch ıng aus weinsäurehaltigen Laugen gewonnen werden.

A. Die Untersuchung der Rohmaterialien.

Bei dem verhältnismäßig hohen Werte der Weinsäurerohmaterialien ler oft ungleichmäßigen Beschaffenheit der Warenposten muß die rziehung in besonders sorgfältiger Weise vorgenommen werden. leert sämtliche Säcke aus und verfährt im übrigen wie im allge- ı Teile beschrieben ist. Die entnommenen Proben werden ge- ı; nötigenfalls mahlt man das Muster im Laboratorium nochmals ıer für feines Mehl eingestellten Kaffee- oder Laboratoriumsmühle. 'ür die Beurteilung der Rohmaterialproben ist der Bitartratgehalt ²r Gesamtweinsäuregehalt wichtig. Der Weinsäuregehalt ist für he Zweige der Weinsäureindustrie von Interesse; der Bitartrat- kommt für die Darstellung von raffiniertem Weinstein und von weinsteinsauren Salzen in Betracht. Die Analysenergebnisse bei der Bitartratanalyse in Prozenten Weinstein, bei der Ge- nsäurebestimmung, der sogen. Totalsäureanalyse, in Prozenten re angegeben. Es ist im allgemeinen nicht üblich, den Wasser- er Proben bei den Befunden anzugeben, obwohl durch die Ver- gung des Wassergehalts nicht nur Analysendifferenzen herbei- werden können, sondern auch ein wesentlicher Faktor für die ng eines Rohmaterialpostens außer acht gelassen wird. Un- getrocknete Warenposten gehen durch die Entwickelung von ıd Schimmelpilzen oft in wenigen Wochen um mehrere Pro- Weinsäuregehalt zurück; selbst einzelne anscheinend gut luft- Weinhefemuster, die in sorgfältig verschlossenen Glasflaschen

aufbewahrt wurden, hatten in 5 Jahren 1—3 Proz. ihres Weinsäuregehalts eingebüßt. Dazu kommt, daß in den ungenügend getrockneten Materialien durch die Pilzvegetation schleimige Körper gebildet werden, die für die spätere Verarbeitung höchst lästig sind. Es wäre deshalb zweckmäßig, den bei 100° C. bestimmten Wassergehalt der Proben bei den Analysenbefunden anzugeben.

Sowohl bei der Bitartratanalyse wie bei der Gesamtweinsäurebestimmung wird die Weinsäure jetzt ausschließlich als saures Kaliumsalz zur Fällung gebracht, dessen Mengen alsdann durch Titration bestimmt wird. Man verwendet zur Titration $^1/_{10}$, $^1/_5$, $^1/_2$ oder $^1/_1$ Normal-Kalilauge, die unbedingt frei von Kohlensäure sein muß und deren Titer durch reinen, bei 100° C. getrockneten Weinstein bestimmt ist. Die Titrationen werden in der Siedehitze zu Ende geführt. Als Indikator dient bei der Analyse von Rohmaterialien ausschließlich violettes oder rötlich violettes Lackmuspapier, und zwar muß zur Analyse Lackmuspapier von der gleichen Präparation verwandt werden wie zur Einstellung der Normallauge.

Das Molekulargewicht der Weinsäure ist 150, des Weinsteins 188.

1. Bitartratbestimmung.

Eine annähernde Bestimmung des Weinsteingehalts liefert die einfache Titration. Bei Weinhefen mittlerer Qualität von 20—30 Proz. Weinsäure fallen die Resultate wegen des Gehalts an sauren Salzen und sauren organischen Körpern etwa 3—5 Proz. höher aus als der wirkliche Weinsteingehalt; bei unverfälschten Rohweinsteinen ist die Differenz kleiner. Es ist selbstverständlich, daß man durch die Ausführung der Titration etwaige Verfälschungen eines Materiales durch saure Salze, z. B. Alaun, nicht aufdecken kann.

Auf einer annähernden Bitartratbestimmung beruhen auch einige Methoden, die früher handelsüblich waren: die Glühprobe und die méthode à la casserole. Bei der englischen Glühprobe wird das Material verascht, die Asche mit Wasser ausgezogen und das in Lösung gebrachte kohlensaure Kalium bestimmt; bei der französischen Kasserolleprobe findet ein Auskochen des Materiales mit nachfolgender Wägung der aus der Lauge beim Erkalten abgeschiedenen Krystallmenge statt. Die Methoden, deren Ausführung P. Carles (Les dérivés tartriques, Paris 1892 und Zsch. angew. Chem. 1898, S. 183) näher beschreibt, sind nicht brauchbar, weil sie bei zufälligen oder absichtlichen Verunreinigungen des Materials ganz falsche Resultate liefern können.

Bei der von Philip & Co. (Zsch. f. analyt. Chem. **29**, 577) angegebenen Methode zur Bitartratbestimmung wird der Weinstein mit Kali-

ge genau neutralisiert und aus der abfiltrierten Lösung das Bitartrat ch Essigsäure und Alkohol ausgefällt. Die Resultate fallen, wenn ler Substanz noch andere Calciumsalze, z. B. Gips, vorhanden sind, chtig aus.

F. Klein (Zsch. f. analyt. Chem. 24, 379) kocht die zu untersuchende e mit Wasser aus, dampft die abfiltrierte Lösung ein und scheidet Weinstein durch Zusatz von Chlorkalium möglichst vollständig ab. gefällte Weinstein wird abfiltriert und mit einer 10-proz., mit stein vorher gesättigten Chlorkaliumlösung ausgewaschen und so- titriert. Die Kleinsche Methode, die sich an das Warington-Verfahren zur Bestimmung der Gesamtweinsäure anlehnt, ist im el nicht mehr gebräuchlich, obwohl sie gute Resultate liefert und noch von Fabre wieder warm empfohlen ist (Chem.-Ztg. Repert. S. 4).

Die handelsübliche, sogen. Oulmansche Bitartratbestimmungs- de beschreibt Dr. Stiefel (Das Raffinieren des Weinsteins, Wien folgendermaßen: „3,76 g des fein gepulverten Weinsteins bringt ı eine Literflasche, fügt 750 ccm Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden ilt höchstens 5 Minuten im Sieden. Man füllt sodann die Flasche stilliertem Wasser auf und läßt erkalten. Nach dem Erkalten an genau zur Marke an und filtriert durch ein trockenes Filter. ı Filtrats wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur e verdampft. Der Rückstand wird noch heiß mit 5 ccm Wasser gefeuchtet und nach dem Erkalten mit 100 ccm Alkohol von . gründlich verrührt. Man läßt $^1/_2$ Stunde stehen und dekantiert ohol durch ein trockenes Filter. Nach vollständigem Abtropfen man den etwa auf das Filter gekommenen Weinstein mit sieden- sser in die Schale zurück, bringt das Volumen der Flüssigkeit 100 ccm und titriert mit $^1/_5$ Normalkalilauge. Zu der Anzahl rauchten Kubikzentimeter addiert man 0,2 ccm, um den Verlust löstes Bitartrat auszugleichen."

ntliche Bitartratbestimmungsmethoden sind wissenschaftlich nau, weil bei dem Auskochen der Proben Umsetzungen des ıs eintreten können. Zu langes Kochen der Muster ist deshalb hrung der Bestimmungen zu vermeiden.

Gesamtweinsäurebestimmung. (Totalsäureanalyse.)

älteren, von Scribani, Scheurer-Kestner und Oliveri en Methoden, die sich auf Abscheidung und Wägung des Cal- ts gründen, sind allgemein verlassen, weil sie unzuverlässig au sind.

Die erste wissenschaftlich begründete Methode zur Bestimmung der Gesamtweinsäure lieferte Warington (Journ. chem. society 1875, S. 925—994). Die Grundzüge des Verfahrens sind: Ausfällen des vorhandenen Kalks als Calciumoxalat durch neutrales oxalsaures Kalium, Neutralisieren der Masse mit Kalilauge, Filtrieren, Abscheiden des Weinsteins in der Lösung durch Zitronensäure unter Zusatz von Chlorkalium. Die Methode, die durch eingehende Untersuchungen von Grosjean (Journ. Chem. Society 1879, S. 341 und 1883, S. 331) und namentlich von A. Bornträger (Zsch. analyt. Chem. **25**, S. 327 und **26**, S. 699) sorgfältig durchgearbeitet wurde, hat sich im Handel gleichwohl nicht behauptet, weil sie zu umständlich ist.

Im Anschluß an eine ursprünglich anscheinend von Jules herrührende Methode war von der Firma Goldenberg, Géromont & Co. das folgende Verfahren beschrieben, das sich im Handel unter dem Namen „Originalmethode Goldenberg" eingebürgert hatte (Zsch. analyt. Chem. 22, S. 270). Die Substanz wird mit einem Überschuß von kohlensaurem Kalium gekocht, wodurch der Kalk als Calciumkarbonat abgeschieden und die Weinsäure als neutrales Kaliumsalz in Lösung geführt wird; man filtriert, fällt einen aliquoten Teil der Lösung durch Essigsäure und Alkohol und titriert den mit Alkohol gewaschenen Weinsteinniederschlag. Die Methode hat folgende Fehler: der Weinstein ist nicht ganz unlöslich in dem Gemisch von verdünntem Alkohol und Essigsäure; andererseits werden namentlich aus Weinhefe andere saure Substanzen, Pektinkörper, mit ausgefällt und dann als Weinstein mit titriert. Die Resultate waren deshalb durchgehends erheblich höher als der wahre Weinsäuregehalt. Da die Analysenergebnisse von der Größe des Überschusses an angewandtem kohlensauren Kalium abhingen und die zur Titration kommenden Weinsteinlösungen stark gefärbt waren, so wichen die Resultate verschiedener Analytiker überdies nicht selten um Prozente Weinsäure voneinander ab.

Diese Fehler sind vermieden bei der „Salzsäuremethode", die ebenfalls von der Firma Goldenberg, Géromont & Co. angegeben wurde. Das ursprüngliche Verfahren (Chem.-Ztg. 1888, S. 390) wurde im Jahre 1898 durch nähere Angaben über die Einzelheiten der Ausführung vervollständigt (Zsch. analyt. Chem. S. 312 und 383). Das Verfahren ist hiernach in folgender Weise auszuführen:

„6 g fein gemahlene und gepulverte Weinhefe werden mit 9 ccm verdünnter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,1 bei Zimmertemperatur gleichmäßig angerührt und eine Stunde unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und läßt wiederum unter zeitweiligem Umrühren eine weitere Stunde stehen. Die Masse wird dann mit destilliertem Wasser

ein 100 ccm fassendes Meßkölbchen gespült. Nach dem Auffüllen f 100 ccm und tüchtigem Umschütteln filtriert man durch ein trockenes ltenfilter in ein trockenes Gefäß und mißt sofort von dem Filtrate ccm in ein Becherglas ab. Die abgemessenen 50 ccm werden in dem einem Uhrglase bedeckten Becherglase vorsichtig mit 18 ccm Pott-helösung (10 ccm = 2 g K_2CO_3) gekocht, und zwar vom Kochen an Minuten lang, bis sich der kohlensaure Kalk pulverig abgeschieden Nachdem das Uhrglas mit Wasser abgespült ist, wird der Inhalt Becherglases durch ein Saugfilter abfiltriert, das Becherglas mit endem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgespült, der kohlen-e Kalk auf dem Filter ebenfalls mit siedendem Wasser ausgewaschen die alkalische Flüssigkeit aus der Kochflasche schließlich in eine ellanschale gebracht. Die Flüssigkeit in der Porzellanschale wird lem Wasserbade bis auf etwa 15 ccm eingedampft und — nach dem cken der Schale mit einem Uhrglas — heiß mit 3 ccm Eisessig tzt. Nach 5 Minuten langem Rühren kann man die Analyse ent-sogleich fortsetzen, oder auch einige Zeit, eventuell bis zum ten Tage, stehen lassen. Diese letztere Maßregel, das Stehenlassen, jedoch dann zu vermeiden sein, wenn besonders unreine Wein-zur Untersuchung vorliegen und sich hierbei schleimige Ausschei-ı bilden, welche auch nach längerem Auswaschen leicht Essig-zurückhalten. (Sollte eine Unterbrechung der Analyse an einer n Stelle notwendig werden, so würde dies am besten nach dem sen der 50 ccm der salzsauren Lösung geschehen.)"

Nach dem Verrühren mit Eisessig gibt man 100 ccm Alkohol von 94 Proz., die man zuvor zum Abspülen des Uhrglases benutzt hat, zu und iederum 5 Minuten lang, bis der entstandene Weinsteinniederschlag, anfangs käsig flockig ausfällt, fein körnig krystallinisch geworden er Weinsteinniederschlag wird dann sofort in folgender Weise konisches Saugfilter gebracht: Man läßt den Niederschlag erst Schale ordentlich absitzen, gießt dann den darüber stehenden durch das Filter und spült zuletzt den Niederschlag selbst auf er. Nun wird zuerst die Schale mit Alkohol bis zu dem Ver-n der sauren Reaktion ausgespült und dann der Niederschlag Filter selbst gleichfalls bis zu dem Verschwinden der sauren ausgewaschen. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis ccm des alkoholischen Filtrats, mit Phenolphtalein versetzt, mit pfen $^1/_5$ Normal-Kalilauge eine alkalische Reaktion liefern; der ı an $^1/_5$ Normal-Kalilauge darf nur der geringen Acidität des en Alkohols entsprechen. Schließlich wird der Niederschlag er in ein Becherglas gebracht, der in der Porzellanschale em Uhrglas haftende Weinstein mit siedendem Wasser dazu

gespült, so daß man etwa 100—120 ccm Flüssigkeit hat, welche mit $^1/_2$ Normal-Kalilauge titriert werden; es kann hierbei auch Normal-Kalilauge benutzt werden, wenn man Büretten anwendet, welche bei einem Gesamtinhalt von 10 ccm in $^1/_{50}$ ccm geteilt sind, so daß man $^1/_{100}$ ccm genau ablesen kann. Zur Feststellung des Endpunktes benutzt man empfindliches Lackmuspapier mit rotem bis rotviolettem Farbenton; selbstverständlich ist die Stellung der Lauge auf chemisch reinen Weinstein und die Titration unter Benutzung desselben Lackmuspapiers vorzunehmen. Die Berechnung ist bei Weinhefen unter folgender Korrektur für die ungelöste Substanz bei dem anfänglichen Auffüllen des Meßkölbchens vorzunehmen: Bei gefundenem Weinsäuregehalt von 20 Proz. sind 0,7 Proz. in Abzug zu bringen, und bei (20 + n) Proz. zu rechnen (20 + n) Proz. — (0,7 × 0,02) Proz. Weinsäure."

„Bei der Untersuchung von Weinstein und weinsaurem Kalk werden 3 g der Substanz angewandt, diese ebenfalls mit 9 ccm Salzsäure digeriert, die Masse wird dann aber auf 100,5 ccm verdünnt und von dem Filtrate werden 50 ccm zur Analyse weiter verwendet. Bei Weinstein und weinsaurem Kalk fällt die Korrektur in der Berechnung weg."

Die beschriebene Goldenbergsche Salzsäuremethode wird bei Schiedsanalysen jetzt allgemein in Anwendung gebracht. Sie erfüllt alle Anforderungen, die bei einem technisch analytischen Verfahren berechtigt sind. Bei normalen und nicht durch Fabrikationsrestprodukte verunreinigten Rohmaterialien liefert sie Ergebnisse, die dem wirklich vorhandenen Weinsäuregehalt genau entsprechen; Mehrbefunde durch Verfälschungen sind ausgeschlossen. Dabei stimmen die Resultate verschiedener Analytiker, sobald bei der Verpackung der Proben mit der nötigen Sorgfalt verfahren wird, in befriedigender Weise überein. Da seit der Veröffentlichung der Einzelheiten des analytischen Verfahrens die Klagen über Analysendifferenzen in auffallender Weise nicht mehr hervorgetreten sind, scheint es nicht erforderlich, auf die Auseinandersetzungen in der Versammlung selbständiger Chemiker zu Frankfurt a. M. im Jahre 1898 (Zsch. f. öffentl. Chem. Heft XVI und XVII) näher einzugehen. Es sei nur kurz darauf hingewiesen, daß Möslinger hierbei auf die bereits von Heidenhain (Zsch. analyt. Chem. **27**, 681) besprochene Schwerlöslichkeit des neutralen weinsauren Kaliums in Alkohol aufmerksam gemacht hat. Bei Ausführung aller Analysen nach dem Goldenbergschen Prinzip muß deshalb dafür gesorgt werden, daß die auf Weinstein auszufällende alkalische Lösung mit dem erforderlichen Überschuß von Essigsäure in der Hitze sorgfältig verrührt wird, damit die Umsetzung in saures weinsaures Kalium bereits vor dem Zusatz des Alkohols beendet ist.

Die in den letzten Jahren veröffentlichten Methoden zur Weinsäurebestimmung von J. Moscczenski (Zsch. f. analyt. Chem. 1900, S. 57) Ausziehen der Materialien mit Schwefelsäure und direktes Fällen mit igsaurem Kalium — von K. Ulsch (Zsch. f. analyt. Chem. 1901, S. 614) Einwirkung der Materialien auf platiniertes Eisenpulver und Messen entstehenden Wasserstoffs — sowie von Dr. H. Ley (Pharmazeut. Ztg. 4, S. 149) — Fällung und Wägung der Weinsäure als Zinktartrat — en eine praktische Bedeutung nicht erlangt.

3. Andere Bestimmungen.

Verfälschungen der Weinsäurerohmaterialien, z. B. durch Alaun, len früher zuweilen beobachtet, als einzelne Warenposten nur nach ation gekauft wurden; bei Ausführung der Warington- oder denberg-Analyse können sie Täuschungen nicht mehr herbeiführen kommen deshalb auch nicht vor.

Wenn die Restlaugen der Weinsäureindustrie, in denen sich zum len des Betriebes Tonerde, Eisen und Phosphorsäure anteln, auf weinsauren Kalk ausgefällt werden, so schlagen sich die gen schädlichen Substanzen mit nieder. Die Verarbeitung dieses Restktes ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Es kann deshalb gelegentorkommen, daß ein Rohmaterialposten durch ein solches Produkt reinigt ist. Die Beimengung, die sich meistens schon durch den ümlichen Geruch verraten wird, kann u. U. durch eine Bestimmung 'hosphorsäure, Tonerde und des Eisens erkannt werden. Eine des Materials wird verascht, wobei weinsaurer Kalk, um Vern zu verhüten, zweckmäßig mit etwas konzentrierter Zuckerlösung achtet wird. Die Asche wird mit Salzsäure ausgezogen, und in auren Auszuge werden Phosphorsäure, Tonerde und Eisenoxyd nt. Es genügt meistens, die Substanzen gemeinschaftlich mit niak zu fällen und zur Wägung zu bringen. Die gefundene Menge 1 Prozenten auf die in dem Material vorhandene Weinsäure be. Der so ermittelte „Verunreinigungsquotient" ist nach Beobden des Verfassers bei Weinsteinen im allgemeinen kleiner als 1, bei Hefen etwa 1—2 und steigt bei dem zuletzt genannten l nur höchst selten bis auf 5 oder 6 an. Bei ungereinigten tionsrestprodukten beträgt der Quotient 10—20.

Durch langsames oder ungenügendes Trocknen können, wie oben , in der Weinhefe durch Spalt- und Schimmelpilze schleimige nzen gebildet werden, die für die Fabrikation lästig sind. Es ist häufig von Wert, sich durch eine Gärprobe davon zu überob sich in einem Material eine ungewöhnliche Menge von Spalt-

pilzkeimen vorfindet: 40 g Hefe werden nach Rasch (Fabrik. d. Weins. S. 44) in einem Becherglase von etwa 400 ccm Inhalt mit Wasser angerührt, mit 50 ccm einer 10-proz. Chlorcalciumlösung versetzt und nun in der Kälte mit Kalkmilch genau neutralisiert, das Becherglas unter Rühren mit Wasser angefüllt. Die Masse bleibt bei etwa 35° C. 24 Stunden stehen. Bei gut und schnell getrockneten Hefen ist nach dieser Zeit noch keine deutlich sichtbare Gärung eingetreten. Es entweichen höchstens einige Kohlensäurebläschen.

Die Hilfsmaterialien der Industrie, wie Schwefelsäure, Kalk und Kreide für die Weinsäurefabrikation, Soda und Pottasche etc. für die Fabrikation weinsaurer Salze, müssen aus den angeführten Gründen möglichst frei von Tonerde, Eisen und Phosphorsäure sein. Ein geringer Magnesiagehalt des Kalks ist für die Fällung des Calciumtartrats im Gegensatz zu der Zitronensäurefabrikation unschädlich, weil weinsaure Magnesia nicht schwer löslich ist.

B. Betriebskontrolle.

Die in den Laugen der Weinsäureindustrie sich ansammelnden Verunreinigungen, Phosphorsäure, Tonerde und Eisen, sind für die analytische Bestimmung der Weinsäure in den Zwischenprodukten von Bedeutung, weil sie, wie Lampert (Chem.-Ztg. 1890, 903) gezeigt hat, dazu führen, daß ein Teil der Weinsäure bei der Analyse gewissermaßen verdeckt wird, wenn man in der bei Rohmaterialien üblichen Weise mit Lackmuspapier als Indikator titriert. Rasch (Fabrikat. der Weins. S. 22 u. 23) verwendet deshalb bei der Analyse der Zwischenprodukte Phenolphtalein als Indikator, wobei annähernd richtige Resultate gewonnen werden, wenn auch die Endreaktion meistens nicht scharf ausfällt. Die Bestimmungen werden in folgender Weise ausgeführt:

Weinsaurer Kalk: 6 g Substanz werden mit 10 ccm Kaliumkarbonatlösung (500 g K_2CO_3 im l) und etwa 150 ccm Wasser ungefähr 10 Minuten gekocht, zu 200 ccm im Meßkolben aufgefüllt, filtriert. Vom Filtrat werden 50 ccm eingedampft, mit 3 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol gefällt. Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge liefert Prozente Weinsäure (Indikator: Phenolphtalein).

Weinsäurelaugen: 10 ccm der Lauge werden mit 40 ccm Kaliumkarbonatlösung obiger Konzentration kurze Zeit gekocht, auf 200 ccm aufgefüllt, filtriert. Vom Filtrat werden 10 ccm durch 3 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol gefällt. Gefundene ccm $^1/_{10}$ Normallauge, mit 30 multipliziert, ergeben Gramm Weinsäure im Liter (Indikator: Phenolphtalein).

Alte Mutterlaugen: 10 ccm der alten Lauge werden mit 60 ccm nkarbonatlösung gekocht, auf 200 ccm aufgefüllt, filtriert. Vom : werden 20 ccm mit 5 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol gefällt. lene ccm $^1/_{10}$ Normallauge, multipliziert mit 15, ergeben Gramm äure im Liter.

Abfallprodukte: Heferückstände und Gips. 300 g werden in Porzellanschale mit 25 ccm Salzsäure und 500 ccm Wasser unter ı bis zum Sieden erhitzt, ein Teil der Flüssigkeit abfiltriert. Vom werden 50 ccm ohne Eindampfen mit 3 ccm Eisessig und 130 ccm)l gefällt. 5 ccm zum Titrieren verbrauchter $^1/_{10}$ Normallauge :chen annähernd 0,1 Proz. in den Rückständen vorhandener iure.

Abwasser (bei dem Ausfällen von weinsaurem Kalk entstehende auge): 200 ccm des Abwassers werden auf etwa 50 ccm einge-, einige Minuten mit 10 ccm Kaliumkarbonatlösung gekocht, auf ı aufgefüllt, filtriert. 60 ccm des Filtrats werden in einem Meß- r mit 10 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,1 versetzt und so- nit Alkohol zu einem Gesamtvolumen von 180 ccm aufgefüllt. hüttelt um, filtriert sofort und gibt unverzüglich zu 150 ccm des nacheinander 10 ccm Kaliumkarbonatlösung (500 g K_2CO_3 im 5 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol, rührt kräftig um, läßt bis lgenden Tage stehen, filtriert und titriert den Weinsteinnieder- 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge entsprechen 1,50 g Weinsäure im ndikator: Phenolphtalein).

estimmung der freien Schwefelsäure in Weinsäurelaugen: der Lauge werden mit Alkohol zu 200 ccm aufgefüllt, über Nacht ıe überlassen und filtriert. Aus 100 ccm des Filtrats wird nach rjagen des Alkohols die Schwefelsäure durch Chlorbaryum aus- ınd als Baryumsulfat gewogen.

ie Menge der ***schädlichen Verunreinigungen,*** Al, Fe, H_3PO_4, den Zwischenprodukten in gleicher Weise wie bei den Roh- ien ermittelt.

)er die Einwirkung von Weinsäure auf schwefelsaures Blei bei art von Ammoniaksalzen teilt C. Reichard (Chem.-Ztg. 1903, ınd 943) einige Beobachtungen mit, auf die hier hingewiesen sei, vielleicht für das Auftreten von Verlusten beim Eindampfen nsäurelaugen von Bedeutung sind.

C. Endprodukte.

Weinsäure. Nur Rechtsweinsäure wird technisch gewonnen. Sie wird als Beize in der Färberei und als Reservage in der Druckerei benutzt, findet Verwendung in der Medizin, der Photographie und dient außerdem im Backpulver, Brausepulver, in Fruchtkonserven, Limonaden, Bonbons u. s. w. zu Genußzwecken. Die Säure soll farb- und geruchlos sein und aus gut ausgebildeten Krystallen bestehen. Geruch nach verbranntem Zucker und blättrige, flache Krystalle weisen darauf hin, daß die Säure aus überhitzten und verunreinigten Laugen gewonnen ist. Gemahlene Säure soll nicht zusammengeballt sein. Technische Säure enthält Spuren von Metallen (Blei, Eisen, Kalk) und Schwefelsäure. Mengen von je 3 g der Säure werden in Reagensgläsern gelöst und den folgenden Proben unterworfen: Die Lösung der reinen Säure darf weder mit Chlorbaryum noch nach Zusatz von Salpetersäure durch salpetersaures Silber getrübt werden. Die mit Ammoniak übersättigte Lösung soll weder mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser noch mit oxalsaurem Ammonium eine Färbung oder Fällung geben. Die Säure soll bei der Titration die berechnete Menge Normalalkali zur Sättigung erfordern und beim Glühen ohne Rückstand verbrennen. (Vergl. die in der Pharm. Germ. IV, S. 22 vorgeschriebenen Proben.)

Weinstein kommt als cremor tartari zusammenkrystallisiert mit wechselnden Mengen von weinsaurem Kalk in den Handel oder als fein pulveriger reiner Weinstein, der entweder krystallinisch gefällt oder fein gemahlen ist. Er wird in der Färberei zu Beizen, in der Seidenbleicherei zum Souplieren, ferner zu Metallbeizen, zu Genußzwecken (Backpulver) und in der Medizin verwandt. Der Weinsäure- und Kalkgehalt wird durch Titration oder Analyse bestimmt. Im übrigen findet die Probe auf Reinheit wie bei der Weinsäure statt. (Vergl. Pharm. Germ. IV, S. 362.)

Um im Weinstein, Backpulver u. s. w. schnell eine Weinsäurebestimmung auszuführen, empfehlen F. W. Richardson und J. C. Gregory (Journ. of the Soc. of Chem. Indust. **22**, S. 405) und R. O. Brooks (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, S. 813) die Anwendung der polarimetrischen Methode.

Seignettesalz, weinsaures Kaliumnatrium, findet in der Medizin, zum Versilbern von Glas und in der Galvanoplastik Verwendung. Die Lösung des Salzes soll vollkommen klar sein, ebenso das Aussehen der Krystalle, abgesehen von ihrer durch Reiben weiß gefärbten Oberfläche. Die Prüfung auf Reinheit erfolgt wie beim Weinstein (Pharm. Germ. IV, S. 363).

Brechweinstein, weinsaures Antimonylkalium, findet als Befestigungsmittel für Tanninbeizen in der Färberei und in beschränktem Maße auch zu medizinischen Zwecken Verwendung. Zur Untersuchung wird das in 300 Teilen warmem Wasser aufgelöste Salz mit Schwefelwasserstoff gefällt, zuletzt unter Zusatz von etwas Salzsäure. In der von Schwefelantimon abfiltrierten Flüssigkeit wird die Weinsäure in bekannter Weise analytisch bestimmt. Der Antimongehalt wird nach der Mohrschen Methode durch Titration mit Jodlösung kontrolliert (vergl. Bd. II dieses Werkes S. 308 und Pharm. Germ. IV, S. 364).

Neutrales Kaliumtartrat, Boraxweinstein, Eisenweinstein finden gelegentliche Verwendung in der Medizin.

Die Zitronensäurefabrikation.

Von

Dr. Hermann Rasch,

Königl. Gewerbeinspektor in Berlin.

I. Rohmaterial.

Die Zitronensäure wird aus dem Saft der Früchte von einigen Citrusarten gewonnen. Außer dem Fruchtsaft der echten Zitrone (Citrus medica) findet in geringerem Maße auch der Saft der Bergamotte (Citrus Bergamia) und von einigen anderen, namentlich indischen Citrusarten (Citrus Limonum) Verwendung. Kleine Mengen von Zitronensäure wurden vor einigen Jahren versuchsweise auch durch Gärung von Zucker mit einem von Wehmer entdeckten Schimmelpilz dargestellt (Wehmer, Beiträge zur Kenntnis einheimischer Pilze I, Hahnsche Buchh. Hannover 1893). Der Zitronensaft wird im allgemeinen am Produktionsort durch Pressen der Früchte gewonnen und dann zur Abscheidung der Eiweißsubstanzen einer kurzen Gärung überlassen. Der so geklärte Saft, der im Liter etwa 45 bis 75 g Zitronensäure enthält, kommt entweder ohne weiteres in den Handel oder wird für die Zitronensäurefabrikation meistens am Gewinnungsorte durch Kochen in offenen kupfernen Kesseln eingedampft. Für die Darstellung der Säure in Deutschland kommt hauptsächlich der auf 60 Citrometergrade = 1,25 spez. Gewicht eingedickte italienische Zitronensaft in Betracht. Dieser Saft bildet einen Handelsartikel, über den regelmäßige Preisnotierungen in den Handelsberichten veröffentlicht werden. Der Preis wird für 1 Pipe auf Basis von 64 Unzen Zitronensäure in der Imperial-Gallone angegeben. Da 1 Pipe 108 Imperial-Gallonen (zu 4,536 l) oder 490 l enthält und da ferner 1 Unze = 28,35 g ist, so enthält die Pipe Saft obiger Konzentration 196 kg Zitronensäure. Auf diese Menge bezieht sich also die handelsübliche Preisangabe. Der konzentrierte Bergamottesaft wird meistens auf Basis von 48 Unzen Zitronensäure in der Imperial-Gallone gehandelt. An Stelle der Angaben in englischem Maß und Gewicht empfiehlt es sich, den Gehalt des Saftes in Grammen Zitronensäure im Liter anzugeben. Wie aus den obigen Zahlen hervorgeht,

entspricht der Saft mit 64 und 48 Unzen in der Imperial-Gallone einer Konzentration von 400 und 300 g Zitronensäure im Liter.

Alle obigen Angaben beziehen sich auf die 3-basische mit einem Molekül Wasser krystallisierte Säure, also auf $C_6H_8O_7 + H_2O$; das Molekulargewicht der krystallisierten Säure ist mithin = 210.

Über die Zusammensetzung und die vollständige Analyse des nicht eingedampften Zitronensaftes sind nähere Angaben von K. Farnsteiner (Zsch. Unters. Nahrungs- und Genußmittel 1903, S. 1) gemacht worden.

Der dunkelbraune eingedampfte Zitronensaft wurde früher nach dem spezifischen Gewicht oder auf Grund einer einfachen Titration gekauft. Verfälschungen durch Zusatz von Salzen (eingedampftes Seewasser) und Säuren (z. B. Schwefelsäure) waren daher häufig. Die jetzt handelsübliche Bestimmung der Zitronensäure im Saft ist von Warington (Journ. Chem. Soc. 1875, S. 925) näher beschrieben. Sie gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des zitronensauren Kalks. Es muß bei Ausführung der Bestimmung beachtet werden, daß der zitronensaure Kalk nur in heißem Wasser schwer löslich ist, während er aus kalten Lösungen nicht ausfällt und auch von kaltem Wasser verhältnismäßig leicht wieder aufgelöst wird. Die Methode wird in folgender Weise ausgeführt:

15—20 ccm des nicht konzentrierten Saftes oder eine Menge, die 3 ccm des konzentrierten Saftes entspricht, werden genau mit reiner (etwa $^1/_5$ Normal-) Kalilauge neutralisiert. Die etwa 50 ccm betragende Lösung wird in einem Becherglase auf einer Asbestplatte zum Sieden erhitzt und mit einer zur Fällung sicher ausreichenden Menge von Chlorcalciumlösung versetzt. Die Masse wird dann in dem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase $^1/_2$ Stunde im schwachen Sieden erhalten. Der Niederschlag wird hierauf abfiltriert und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden auf dem Wasserbade auf 10—15 ccm eingedampft, zur Beseitigung einer etwa aufgetretenen geringen Acidität mit einem Tropfen ganz verdünnten Ammoniaks versetzt, durch ein zweites, sehr kleines Filter abfiltriert, das Filter 5 bis 6mal mit kleinen Mengen siedenden Wassers ausgewaschen. (Zur Kontrolle können Filtrat und Waschwasser noch ein drittes Mal eingedampft werden.) Die Niederschläge $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$ werden mit den Filtern vorsichtig im Platintiegel verascht. Die Asche wird in $^1/_5$ Norm.-Salzsäure gelöst und mit Alkalilauge zurücktitriert.

Die Methode ist zwar nicht frei von Fehlern, auf die neuerdings O. v. Spindler (Chem.-Ztg. 1903, S. 1263) wieder hingewiesen hat; sie ist aber bisher durch eine bessere nicht ersetzt worden. Unrichtige Resultate erhält man, wenn in dem Zitronensaft infolge einer Verfälschung andere Säuren vorhanden sind, die schwer lösliche Calcium-

salze bilden. Die Gegenwart von Oxalsäure und Weinsäure wird dadurch erkannt, daß schon in der kalten neutralisierten Lösung durch Chlorcalcium ein Niederschlag gebildet wird. Die Gegenwart von Schwefelsäure, die durch Reduktion des gefällten Gipses beim Veraschen Irrtümer hervorrufen kann, wird in dem mit Salzsäure versetzten Saft durch Chlorbaryum erkannt. Sind mehr als Spuren von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen vorhanden, so muß die Zitronensäurebestimmung nach der von Creuse angegebenen Methode ausgeführt werden (Chem. News 1872, S. 50):

20 ccm des nicht eingedampften oder 3 ccm des konzentrierten Zitronensaftes werden genau mit reiner (etwa $^1/_5$ Normal-) Kalilauge neutralisiert und sodann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 20—30 ccm Alkohol von 63 Proz. aufgenommen. Man filtriert die Kaliumcitratlösung von den ungelösten Salzen (Kaliumsulfat etc.) ab und wäscht den Rückstand mit wenig 63-proz. Alkohol aus. Zu der Lösung, die nötigenfalls nochmals mit einem Tropfen verdünnter Essigsäure oder verdünnten Ammoniaks neutralisiert wird, gibt man in geringem Überschuß eine neutrale alkoholische Lösung von Baryumacetat hinzu und versetzt noch mit dem doppelten Volumen von 95-proz. Alkohol, rührt tüchtig um und läßt bis zum folgenden Tage stehen. Hierauf wird der Baryumcitratniederschlag $(C_6H_5O_7)_2Ba_3$ abfiltriert und mit 63-proz. Alkohol ausgewaschen. In dem mit Filter veraschten Niederschlage wird das Baryum entweder durch Wägung als Baryumsulfat oder durch Lösen in $^1/_5$ Norm.-Salzsäure und Titrieren mit Alkalilauge bestimmt.

II. Betriebskontrolle.

Wenn auch Phosphorsäure, Tonerde und Eisen aus den Zitronensäurelaugen leichter als aus Weinsäurelaugen entfernt werden können, so müssen die Hilfsmaterialien doch zur Vermeidung von Zitronensäureverlusten frei von diesen Substanzen sein. Kreide und Kalk sollen überdies möglichst frei von Magnesia sein, weil die Laugen sonst durch Magnesiumsulfat verunreinigt werden.

Die Zitronensäurebestimmung in Laugen und Abwasser wird nach Analogie der Saftanalyse vorgenommen. Freie Schwefelsäure bestimmt man wie in Weinsäurelaugen.

III. Endprodukt.

Die Zitronensäure findet in der Färberei und Druckerei als Beize und Reservage Verwendung, sodann aber namentlich für Genußzwecke zur Herstellung von Brausepulvern, Limonaden, Fruchtessenzen, Marme-

laden, Bonbons u. s. w. Ihres angenehmen sauren Geschmacks wegen ist sie für letzteren Zweck besonders geeignet und findet deshalb auch in der Küche vielfach Verwendung. Auch in der Medizin, als Mittel gegen Skorbut, Gicht u. s. w., wird die Zitronensäure wie der Zitronensaft verwandt.

Da in der Festigkeit, mit der von der krystallisierten Zitronensäure das Molekül Krystallwasser zurückgehalten wird, Verschiedenheiten vorkommen, ist eine Titration zwar von Wert, aber nicht ausschlaggebend für die Reinheitsbestimmung der Säure.

Zur Erkennung und Bestimmung etwa vorhandener Oxalsäure dient die Unlöslichkeit des Calciumoxalats in kalten Lösungen, aus denen Calciumcitrat nicht ausfällt.

Die Unterscheidung und Trennung von der Weinsäure wird mit Hilfe des schwer löslichen Kaliumbitartrats nach den Weinsäurebestimmungsmethoden vorgenommen.

Um geringe Mengen von Weinsäure neben Zitronensäure zu erkennen, benutzt O. v. Spindler (Chem.-Ztg. 1904, S. 15 u. 148) eine Farbenreaktion, die beim Fällen von weinsäurehaltigen Zitronensäurelösungen durch eine heiße, mit Kaliumbichromat versetzte Lösung von Quecksilberoxydsulfat auftritt (Reaktion von Denigès).

Besondere Beachtung verdient, da die Säure vorwiegend für Genußzwecke verwandt wird, ein etwaiger Bleigehalt der Säure (vergl. Warington, Journ. Soc. Chem. Indust. **12**, S. 97 und 222; Chem.-Ztg. 1893, S. 197). — Die Prüfung auf Reinheit erfolgt ebenso wie bei der Weinsäure (vergl. Pharm. Germ. IV, S. 12).

Organische Farbstoffe.

Von

Prof. Dr. R. Gnehm in Zürich.

I. Künstliche organische Farbstoffe.

Erste Abteilung.

Die in der Teerfarbenfabrikation zur Verwendung kommenden Rohprodukte und Halbfabrikate.

A. Rohprodukte aus dem Steinkohlenteer.

Einleitung. Die Grundlage für die Fabrikation der Teerfarben bildet der bei der Leuchtgas- und Koksfabrikation abfallende Teer. Die Aufarbeitung dieses Produktes geschieht in besonderen industriellen Etablissementen, den Teerdestillationen, durch eine vorläufige Zerlegung desselben in seine Hauptbestandteile, welche dann zum Teil in den Farbenfabriken, zum Teil aber noch in zweiten Fabriken (Anilinfabriken, Anthracenreinigungen) für die Darstellung von Farbstoffen vorbereitet werden.

1. Benzol $[C_6H_6]$[1]).

Das Benzol, ein für die Farbenindustrie sehr wichtiger Körper, bildet im reinen Zustande eine farblose, bei 80,5° siedende Flüssigkeit von 0,899 spez. Gew. bei 0°, von 0,8759 bei 22° (W. Herz, Berl. Ber. 1898, S. 2669). In der Kälte erstarrt es zu einer bei + 3° schmelzenden Krystallmasse. Benzol löst sich, wenn auch wenig, in Wasser, und umgekehrt vermag auch Benzol etwas Wasser aufzulösen. Beim Mischen von Wasser mit der entsprechenden Menge Benzol findet keine Volumenänderung statt. Das spez. Gewicht des Gemenges ist 0,9979 (bei 22°); das Quantum des aufgenommenen Benzols beträgt 0,082 Volumina auf 100 Volumina Wasser. Wird dagegen Benzol mit Wasser gemischt, so

[1]) Vergl. Bd. II, S. 746.

bemerkt man eine Kontraktion: 1000 ccm Benzol und 2,11 ccm Wasser geben 1001,35 ccm. Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 0,211 Volumina auf 100 Volumina Benzol. Das spez. Gewicht des Gemenges ist 0,8768 (bei 22°).

Unter der Bezeichnung „Benzol" benutzt man in der Technik Erzeugnisse von verschiedener Beschaffenheit. Für die Zwecke der Farbenindustrie kommen vorzugsweise folgende Handelssorten in Betracht.

Fast chemisch reines Benzol („reines Benzol", „Benzol für Blau"), wie es zur Darstellung von Resorcin, von reinem Nitrobenzol u. a. m. zur Anwendung gelangt, destilliert innerhalb 1°, erstarrt beim Abkühlen zu einer weißen, krystallinischen Masse und soll weder Schwefelkohlenstoff noch unnitrierbare Kohlenwasserstoffe enthalten.

90-proz. Benzol, 50-proz. Benzol sind Mischungen des Benzols mit höheren Homologen von solcher Zusammensetzung, daß bei der Destillation 90 resp. 50 Volumprozente bis 100° übergehen. Außerdem verlangt man, daß beim Abdestillieren des Restes die Temperatur nicht über 120° steigen soll.

Man spricht überdies von „leichtem" und „schwerem" Benzol.

Die im Handel vorkommenden Rohbenzole sind vorzugsweise das 50-proz. und das 90-proz. Dieselben zeigen bei der Destillation ungefähr folgendes Verhalten. Von 100 Teilen destillieren:

Volumprozente

	50-proz. Benzol	90-proz. Benzol
bis 85° C.	0	20
- 90° -	5	52
- 95° -	25	12
- 100° -	20	6
- 105° -	14	5
- 115° -	17	3
- 120° -	13	0
Summa	94	98

Selbstverständlich drücken obige Zahlen keineswegs den wirklichen Gehalt an Benzol aus. Neben Benzol enthalten diese Rohbenzole Toluol, Xylol und wohl auch höhere aromatische Kohlenwasserstoffe. In früherer Zeit wurden diese Rohbenzole direkt für die Darstellung der Anilinöle benutzt. Man stellte aus 50-proz. Benzol das Rotanilin, aus 90-proz. das Blauanilin dar. Heutzutage sind die Anforderungen, welche an die Aniline gestellt werden, erheblich gestiegen, und die

Benzole werden deshalb vorher einer sehr sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen.

Von dem Benzol, welches zur Fabrikation von Blauöl dient, verlangt man gegenwärtig, daß es ganz konstant innerhalb eines Thermometergrades überdestilliert und beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure diese kaum merklich färbt.

Für die Darstellung von Rotanilin wird zurzeit wohl kaum noch das rohe Gemenge von Benzol und Toluol verarbeitet, man stellt gewöhnlich aus den getrennten Produkten Anilin und Toluidin dar und mischt diese in dem passendem Verhältnisse. Man begnügt sich für diesen Zweck jedoch meistens mit einer weniger sorgfältigen Reinigung der Kohlenwasserstoffe. Im rohen Benzol kommen als stete Begleiter das Thiophen und die höheren Homologen desselben vor. Diese früher übersehenen Körper werden jetzt meist durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt.

Im Benzolvorlauf (den unter 80° siedenden Produkten) finden sich Schwefelkohlenstoff, Cyanmethyl, Aceton sowie andere Ketone, außerdem aber Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Über Nachweis und Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Handelsbenzol vergl. Bd. II, S. 750, über denjenigen des Thiophens Bd. II, S. 752.

Nachweis von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe.

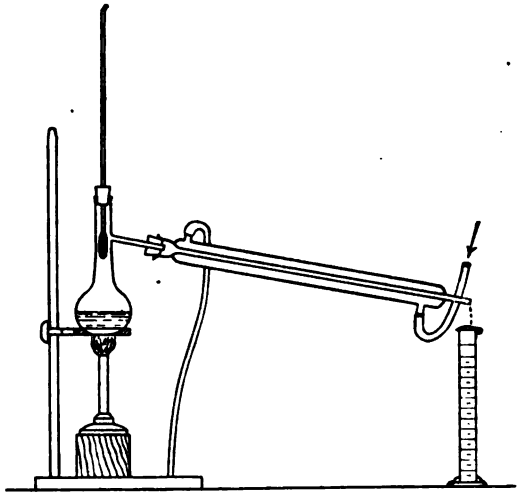
Die höheren Fettkohlenwasserstoffe besitzen annähernd den Siedepunkt des Benzols und seiner Homologen und können diesen zuweilen beigemengt sein. Sie sind am leichtesten dadurch zu erkennen, daß sie sich nicht nitrieren lassen. Behandelt man solches Benzol mit Salpeter-Schwefelsäure, so werden alle aromatischen Kohlenwasserstoffe in höher siedende Nitroderivate verwandelt, aus denen sich die unveränderten Fettkohlenwasserstoffe leicht durch Destillation abscheiden lassen. Ausführlicheres über Nachweisung von Petroleumbenzin in Teerbenzol Bd. II, S. 754.

Für die fraktionierte Destillation benutzt man einen Destillierkolben, der mit einem Kühler (oder einem einfachen Glasrohr) verbunden und mit einem Thermometer versehen ist, dessen Kugel sich gerade unterhalb des seitlichen Ansatzrohres befinden muß, wie es umstehende Figur 108 zeigt. 100 ccm Benzol werden langsam erhitzt. Die Temperatur, bei welcher der erste Tropfen übergeht, wird abgelesen und die weitere Destillation so geleitet, daß stets nur einzelne Tropfen übergehen. Von 5 zu 5° liest man die überdestillierte Menge ab.

2. Toluol [C_7H_8].

Das reine Toluol bildet eine farblose, bei 111° siedende Flüssigkeit von 0,882 spez. Gewicht bei 0°, von 0,872 bei 15°. Es erstarrt in der Kälte nicht (Unterschied von Benzol) und löst sich beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure und Erwärmen vollständig. In der Farbentechnik dient es zur Darstellung der Nitrotoluole, der Toluidine, des Benzylchlorids, Benzalchlorids und Benzotrichlorids, somit auch indirekt des Benzaldehyds und der Benzoësäure.

Fig. 108.



Für seine Untersuchung ist die Siedepunktsbestimmung und die fraktionierte Destillation (s. Benzol) maßgebend. Reines Handelstoluol muß innerhalb eines Grades überdestillieren.

3. Xylol [C_8H_{10}].

Es existieren drei isomere Xylole:

I. Orthoxylol. Farblose, bei 140—141° siedende Flüssigkeit, liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 102° schmelzende Orthotoluylsäure und wird durch Chromsäure vollständig verbrannt.

II. Metaxylol. Bei 137° siedende Flüssigkeit, wird durch verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen, durch Chromsäure zu Isophtalsäure oxydiert.

III. Paraxylol. Farblose, bei 15° schmelzende Krystalle. Siedepunkt 136—137°. Verdünnte Salpetersäure oxydiert es zu Paratoluylsäure (Schmelzpunkt 178°), Chromsäure zu Terephtalsäure.

Das aus dem Steinkohlenteer durch fraktionierte Destillation abgeschiedene Xylol ist ein Gemenge der drei Isomeren.

Das Metaxylol ist jedoch stets in überwiegender Quantität vorhanden. Es macht von den meisten Xylolen nahezu 75 Proz. aus, während von Paraxylol einige 20, von Orthoxylol meist nur einige Prozente enthalten sind.

Über die Trennung der drei Xylole voneinander vergl. Bd. II, S. 760.

Das Xylol dient zur Darstellung der gegenwärtig in großem Maßstabe angewandten Xylidine. Bei seiner Untersuchung hat man sich an die oben angegebenen Siedepunkte zu halten.

Handelsxylol destilliert innerhalb 2°.

4. Naphthalin [$C_{10}H_8$].

Das Naphthalin bildet im reinen Zustande große farblose Krystallblätter von eigentümlich unangenehmem Geruch und 1,158 spez. Gew. bei 18° C. Es schmilzt bei 79,2° und siedet bei 218°, sublimiert jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroleumäther, leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol.

Das Naphthalin dient in der Farbentechnik zur Darstellung von Mono- und Dinitronaphthalin, der Naphthylamine, der Naphthole, Dioxynaphthaline, Amidonaphthole und der Phtalsäure.

Das gegenwärtig in den Handel kommende Naphthalin ist nahezu chemisch rein. Es soll völlig weiß und ohne Rückstand flüchtig sein, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und nahezu vollständig innerhalb eines Thermometergrades destillieren. Durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure darf es nur wenig gefärbt werden. Ausführlicheres Bd. II, S. 762.

5. Anthracen [$C_{14}H_{10}$].

Das Anthracen bildet im ganz reinen Zustande farblose Tafeln mit schön blauer Fluoreszenz. Es schmilzt bei 216,55° und siedet bei 351°. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich schwierig in Alkohol, Äther, Petroleumäther und kaltem Benzol, leicht dagegen in siedendem Benzol und Eisessig. Mit Pikrinsäure bildet es eine aus Benzol in roten Nadeln krystallisierende, bei 170° schmelzende Verbindung. Wird es in Benzollösung längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, so geht es in das in Benzol fast unlösliche, bei 244° schmelzende, polymere Par-

anthracen über. Durch oxydierende Agentien wird das Anthracen in Anthrachinon übergeführt.

Das Anthracen bildet, als Ausgangsmaterial für die Fabrikation des künstlichen Alizarins, eins der wichtigsten der in der Teerfarbenindustrie zur Verwendung kommenden Rohmaterialien. Die Reinheit des in den Handel kommenden Produktes ist außerordentlich verschieden. Seine Analyse ist ausführlich beschrieben Bd. II, S. 763.

Von qualitativen Untersuchungen ist die Prüfung auf das für die Alizarinfabrikation sehr nachteilige Carbazol zu erwähnen. Es verrät sich die Gegenwart dieses Körpers durch die grüne Färbung, welche das fragliche Produkt beim Auflösen in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure zeigt.

6. Nitrobenzol [$C_6H_5NO_2$].

Das in der Teerfarbenindustrie benützte Nitrobenzol ist nicht immer ein einheitliches Produkt. Man macht gewöhnlich den Unterschied von leichtem und schwerem Nitrobenzol[1]) und bezeichnet mit ersterem Namen ein wirklich nahezu reines Nitrobenzol, mit letzterem ein Gemenge desselben mit Nitrotoluol und höheren Homologen. Das leichte Nitrobenzol wird aus nahezu reinem Benzol dargestellt und dient zur Fabrikation des Blauanilins, des Benzidins, der Metanilsäure und der Nigrosine.

Reines Nitrobenzol bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von bittermandelölartigem Geruch. Es besitzt ein spez. Gewicht von 1,209 bei 15° und einen Siedepunkt von 205°. In der Kälte erstarrt es zu einer bei + 3° schmelzenden Krystallmasse. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, mit starkem Alkohol, Äther und Benzol in jedem Verhältnis mischbar. Durch die meisten reduzierenden Agentien, wie Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure etc., wird es in Anilin, durch Alkalilauge und Zinkstaub in Azobenzol übergeführt. Bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub und Wasser oder Natriumamalgam entsteht Phenylhydroxylamin.

Bei Untersuchung der Handelswaren ist hauptsächlich der Siedepunkt maßgebend. Bei Destillation des Produktes muß man sich vor Überhitzung der Kolbenwände hüten, da sonst zuweilen Explosionen erfolgen.

Einige Proben von leichtem Nitrobenzol zeigten folgende Siedepunkts- und spez. Gewichtsverhältnisse:

---

[1]) Es bezieht sich dieser Ausdruck auf den Siedepunkt und nicht auf das spez. Gewicht.

Spez. Gew. bei 15°	I. 1,209	II. 1,2084	III. 1,2076
Von 100 Tl. destillierten bis 204°	2	12	—
- 206°	86,2	82	80
- 208°	6,8	3,5	15
Summa	95	97,5	95

Nitrobenzol, welches zur Fabrikation der Blauöle dient, soll jedoch fast vollständig innerhalb eines Thermometergrades überdestillieren.

Das schwere Nitrobenzol enthält außerdem o- und p-Nitrotoluol, öfters auch noch höhere Homologe. Die quantitative Zusammensetzung resp. dessen Siedepunkt richtet sich nach dem Zweck, zu dem es verwandt werden soll. Im allgemeinen hat es ein spez. Gewicht von 1,18 und siedet innerhalb der Grenzen von 220 bis 240°.

7. Nitrotoluol $[C_7H_7NO_2]$.

Von den drei isomeren Nitrotoluolen kommen für die Technik nur zwei in Betracht, nämlich:

I. Orthonitrotoluol. Gelbliche, bei 222 bis 225° siedende Flüssigkeit.

II. Paranitrotoluol. Farblose, bei 54° schmelzende Krystalle. Siedepunkt 236°.

Beide Isomere bilden sich beim Nitrieren des Toluols, und durch Einhalten gewisser Kunstgriffe gelingt es, überwiegend die eine oder andere Verbindung zu erhalten. Die Metaverbindung entsteht nur in verschwindend kleiner Menge und ist für die Technik bedeutungslos.

Ortho- und Paranitrotoluol kommen gegenwärtig im Zustande ziemlicher Reinheit in den Handel. Für ersteres ist der Siedepunkt, für letzteres der Schmelzpunkt maßgebend.

Eine titrimetrische Bestimmung von p-Nitrotoluol in rohem Nitrotoluol gibt B. Glasmann an (Chem.-Ztg. **1904**, No. 16, S. 187; Berl. Ber. **1908**, 4260). Das Nitrotoluol wird zu Toluidin reduziert, das p-Toluidin mit 5-proz. ätherischer Oxalsäurelösung gefällt, der Niederschlag gewaschen, mit warmem Wasser übergossen und mit Ätznatron titriert. (Ist eine Modifikation der Rosenstiehlschen Methode für Bestimmung von Paratoluidin neben Orthotoluidin. S. 889.)

Orthonitrotoluol dient zur Darstellung des Orthotoluidins und des Tolidins. Die Paraverbindung hat zur Darstellung einiger Farbstoffe Verwendung gefunden.

8. Nitronaphthalin [$C_{10}H_7NO_2$].

Von den bekannten Nitroderivaten des Naphthalins kommt nur die α-Modifikation des Mononitronaphthalins zur technischen Verwendung. Das α-Nitronaphthalin dient ausschließlich zur Darstellung des α-Naphthylamins. Es bildet im reinen Zustande gelbe, in Alkohol und Äther leicht lösliche, in Wasser unlösliche Prismen vom Schmelzpunkt 61°. Es siedet bei 394°. Für das technische Produkt ist der Schmelzpunkt maßgebend.

9. Dinitrobenzol [$C_6H_4(NO_2)_2$].

Nur die Meta-Modifikation des Dinitrobenzols findet technische Verwendung. Sie dient fast ausschließlich zur Herstellung des Phenylendiamins, dem Zwischenprodukt für die Darstellung des Chrysoïdins und des Phenylenbrauns und anderer Farbstoffe (z. B. Akridinderivate).

Im reinen Zustande bildet das Metadinitrobenzol lange, fast farblose, bei 90° schmelzende Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol und Äther, nicht in Wasser.

Das technische Produkt bildet gewöhnlich mehr oder weniger reine, gelblich gefärbte Krystallkuchen. Es darf nicht stark mit Mononitrobenzol verunreinigt sein, welches sich leicht durch den Geruch und durch den niedrigeren Schmelzpunkt des Produktes verrät, und soll neutral und in Alkohol klar löslich sein.

Geringe Verunreinigungen mit den beiden höher schmelzenden Isomeren dürfen vernachlässigt werden. Ein häufig vorkommender Gehalt von mechanisch anhaftender Salpetersäure ist zu berücksichtigen. Zur Untersuchung bestimmt man den Schmelz- und Erstarrungspunkt.

Das Dinitrobenzol wird durch Behandlung von Nitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure bei erhöhter Temperatur dargestellt.

10. Dinitrotoluol [$C_7H_6(NO_2)_2$].

Das durch energische Behandlung des Toluols mit Salpeterschwefelsäure dargestellte Dinitrotoluol besteht hauptsächlich aus der unsymmetrischen Metaverbindung ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$, Schmelzpunkt 70,5°). Es findet zur Darstellung des Toluylendiamins Verwendung, welches in ähnlicher Weise wie das Phenylendiamin zur Erzeugung gelber und brauner Farbstoffe benutzt wird. Es kommt in Form von gelb gefärbten Kuchen in den Handel, welche nicht ölig und möglichst frei von dem Geruch der Monoderivate sein sollen.

11. Anilinöl.

Die unter der Bezeichnung „Anilinöl" im Handel vorkommenden Produkte sind je nach dem Zweck, für welchen sie dienen sollen, von verschiedener Zusammensetzung. Außer dem Anilin kommen die isomeren Toluidine, sowie die Xylidine in den Handelsprodukten vor, und es ist von großer Wichtigkeit, die einzelnen Bestandteile qualitativ und quantitativ zu kennen.

Bevor wir auf die Untersuchung der technischen Produkte eingehen, wird hier eine nähere Beschreibung der einzelnen, als Gemengteile vorkommenden Basen am Orte sein.

a) Anilin [$C_6H_5NH_2$].

Das reine Anilin bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, welche sich an der Luft allmählich braun färbt. Es erstarrt in der Kälte zu einer blättrigen, bei — 8° schmelzenden Krystallmasse, besitzt ein spez. Gewicht von 1,036 bei 0°, von 1,0267 bei 15°, von 1,0158 bei 22° und siedet bei 184°[1]). Das Anilin mischt sich mit Alkohol und Äther.

Schüttelt man es mit Wasser, so löst letzteres etwas davon auf. Andererseits wird aber auch das Anilin dadurch wasserhaltig. Dieser Umstand ist namentlich von Wichtigkeit, weil das Anilin der Technik mit Wasserdämpfen destilliert und von den Destillationswässern abgeschieden wird. Die gegenseitigen Löslichkeitsverhältnisse von Anilin und Wasser hat Alexejeff in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Temperatur	100 Teile Wasser lösen Anilin	Temperatur	100 Teile Anilin lösen Wasser
16°	3,1	8°	4,6
56°	3,5	25°	4,98
82°	5,1	39°	5,43
		68°	6,04

Mischt man Wasser mit der entsprechenden Menge Anilin (bei 22°), so findet nach W. Herz (Ber. 1898, 2669) keine Volumveränderung statt; die Menge des gelösten Anilins beträgt 3,481 Volumina auf 100 Volumina Wasser, und das spez. Gewicht der Lösung ist 0,9986. Beim Mischen

[1]) Dieser Siedepunkt bezieht sich auf den mittleren Barometerstand von 760 mm und ein ganz im Dampf befindliches Thermometer. Unter den gewöhnlichen Bedingungen der Siedepunktsbestimmung wird man, je nach dem Barometerstand, 181—183° beobachten.

von Anilin und Wasser findet dagegen eine Kontraktion statt: 1000 ccm Anilin und 52,22 ccm Wasser ergaben 1049,55 ccm[1]).

Die Lösung des Anilins ist ohne Wirkung auf gerötetes Lackmuspapier. Gleichwohl ist das Anilin eine gut charakterisierte Base, welche sich mit einem Molekül einer einbasischen Säure zu gut krystallisierbaren Salzen verbindet. Diese zeigen sämtlich saure Reaktion, selbst wenn sie einen Überschuß der Base enthalten. Man kann deshalb in denselben den Säuregehalt alkalimetrisch titrieren, gerade als ob die Säure frei wäre (vergl. Lunge, Dinglers Journ. **251**, 40 und Chem. Ind. **1898**, 490.)

Zur Erkennung von freiem Anilin bei Gegenwart eines Anilinsalzes kann das Verhalten des ersteren zu Kupfersulfat dienen. Eine völlig säurefreie Kupfersulfatlösung wird durch freies Anilin grünlich-braun gefärbt, während Anilinsalze diese Reaktion nicht zeigen. Es bietet diese Reaktion, welche ziemlich empfindlich ist, ein einfaches Mittel, um Anilin genau mit einer Säure zu neutralisieren.

Das Verhalten des freien Anilins zu gewissen Azofarbstoffen, namentlich zu dem sogenannten Kongorot (siehe unten und Bd. I, S. 91) kann ebenfalls zu seiner Erkennung sowie zu seiner acidimetrischen Bestimmung dienen. Das Kongorot wird durch Säuren blau gefärbt, freies Anilin stellt die rote Farbe wieder her; man kann letzteres daher unter Benutzung jenes Farbstoffes als Indikator mit Normalsäure titrieren. Der Titer ist am besten auf reines Anilin zu stellen. Gleichzeitig vorhandenes Ammoniak oder andere freie Alkalien können in einer besonderen Probe mittels Lackmus titriert und in Abrechnung gebracht werden.

Die Resultate, die nach dieser Methode erhalten werden, sind wenig genau, sicherer ist es immer, das Anilin mit Natriumnitrit zu titrieren (siehe unten bei Natriumnitrit).

Von den Salzen des Anilins zeichnet sich das Sulfat durch Schwerlöslichkeit aus, während das Chlorhydrat in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Das Anilin zeigt folgende Reaktionen:

Eine wäßrige (nicht saure) Anilinlösung wird durch unterchlorigsaure Salze violett gefärbt (Runges Reaktion).

Eine Lösung von Anilin in konzentrierter Schwefelsäure nimmt durch ein Körnchen Kaliumbichromat zuerst eine rote, dann eine blaue Färbung an (Beissenhirzsche Reaktion).

Kaliumbichromat erzeugt in einer sauren Anilinsulfatlösung einen dunkelgrünen Niederschlag, welcher auf weiteren Zusatz

---

[1]) Die Versuche werden folgendermaßen angestellt. Zu 1000 ccm des in einer langhalsigen Flasche befindlichen Lösungsmittels läßt man von einer gewogenen Menge der zu lösenden Flüssigkeit durch einen Hahn soviel hinzufließen, daß ein sicherer Überschuß vorhanden ist.

des Reagens violettschwarz wird (Anilinschwarz). Beim Erhitzen destilliert bei 127° schmelzendes Chinon über.

Mit Eisessig erhitzt wird das Anilin in bei 112° schmelzendes Acetanilid übergeführt.

Der Wert aller dieser Reaktionen ist übrigens zweifelhaft, wenn es gilt, das Anilin in einem Gemisch von verschiedenen Basen nachzuweisen.

b) Toluidin [$C_7H_7NH_2$].

I. Orthotoluidin. Farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit von 1,000 spez. Gew. bei 16° und einem Siedepunkt von 198°.

Die Wasserlöslichkeit ist einigermaßen dem Anilin analog. Ebenfalls gut charakterisierte Base, mit krystallisierbaren, sauer reagierenden Salzen, welche im allgemeinen das Verhalten der Anilinsalze zeigen.

Das Chlorhydrat ist leichter löslich als das des Anilins, dagegen zeichnen sich das Nitrat und das Pikrat wieder von den entsprechenden Anilinverbindungen durch Schwerlöslichkeit aus. Das Oxalat löst sich in 250 Teilen Äther. (Unterschied vom Paratoluidin und vom Anilin.) Beim Kochen mit Eisessig liefert es ein bei 107° schmelzendes Acetylderivat.

Das Orthotoluidin verhält sich in saurer schwefelsaurer Lösung gegen Chromsäure dem Anilin ähnlich, indem es eine dem Anilinschwarz analoge Substanz bildet. Beim Kochen entweicht bei 67° schmelzendes Toluchinon. (Nietzki.)

Wird eine Lösung von Orthotoluidin mit Äther geschüttelt, dann tropfenweise Chlorkalklösung hinzugefügt, wieder geschüttelt, schließlich der Äther abgehoben und mit schwachsaurem Wasser zusammengebracht, so nimmt dieses eine purpurrote Färbung an. (Rosenstiehl.)

Bringt man eine schwachsaure Orthotoluidinlösung mit reinem Paratoluylendiamin zusammen und fügt Eisenchlorid hinzu, so entsteht eine intensiv smaragdgrüne Färbung. (Nietzki.)

II. Metatoluidin. Kommt im Anilinöl nur spurenweise vor, und seine Gegenwart kann meist völlig vernachlässigt werden. Es ist dem vorigen sehr ähnlich, siedet bei 197° und hat ein spez. Gew. von 0,998 bei 25°.

Wesentlich unterscheidet es sich durch den niedrigeren Schmelzpunkt seines Acetylderivates (65,5°). Die sonstigen Reaktionen desselben sind noch wenig studiert. Bei der Oxydation liefert es, gleich dem Orthotoluidin, Toluchinon.

III. Paratoluidin. Farblose, bei 45° schmelzende Blättchen. Siedepunkt 198°. Spez. Gew. 1,046. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Seine Reaktion ist neutral, die der Salze sauer. Von letzteren ist das

Chlorhydrat etwas schwerer löslich als das des Orthotoluidins und des Anilins. Pikrat und Nitrat sind leichter löslich. Dagegen zeichnet sich das Oxalat durch schwierigere Löslichkeit in Wasser und fast gänzliche Unlöslichkeit in Äther aus. Beim Kochen mit Eisessig gibt es ein bei 145° schmelzendes Acetylderivat.

Wird eine nicht zu saure Paratoluidinlösung vorsichtig mit Kaliumbichromat versetzt, so scheidet sich ein braunschillernder krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich mit schmutzig violetter Farbe in Alkohol löst. In verdünnten Lösungen entsteht eine rötlich violette Färbung. Beim Kochen mit einem Kaliumbichromatüberschuß findet keine Chinonbildung statt.

Ortho-, Meta- und Paratoluidin entstehen nebeneinander, wenn man Toluol nitriert und das Gemisch mit Essigsäure oder Salzsäure und Eisen reduziert. Ein solches Gemenge enthält gewöhnlich Orthotoluidin in überwiegender Menge, daneben ziemlich viel Paratoluidin und nur geringe Mengen von Metatoluidin. Setzt man ein solches Gemenge der Winterkälte aus, so krystallisiert ein großer Teil des Paratoluidins heraus.

Ist eine vollständige Trennung erwünscht, namentlich, wo es sich um Darstellung von möglichst reinem Orthotoluidin handelt, so ist die von Rosenstiehl vorgeschlagene Trennungsmethode durch partielle Sättigung die technisch am leichtesten ausführbare. Diese Methode beruht auf der Tatsache, daß das Paratoluidin stärkere basische Eigenschaften besitzt, als das Orthotoluidin. Fügt man zu einem Gemenge beider Basen so viel Schwefelsäure, daß nur ein Teil derselben dadurch gesättigt ist, so wird sich die Säure vorzugsweise auf das Paratoluidin werfen, und man erhält durch Übertreiben des Restes mit Wasserdampf ein an Orthotoluidin reicheres Produkt. Durch öfteres Wiederholen gelingt es, ein nahezu chemisch reines Orthotoluidin zu erzielen, während aus dem an Paratoluidin reicheren Rückstand das letztere durch Krystallisation abgeschieden werden kann. Völlig rein erhält man das Orthotoluidin nur durch Krystallisation seines Nitrats. (Schad, Berichte VI, 1361.)

c) Xylidin [$C_8H_9NH_2$].

Die Theorie läßt die Existenz von 6 isomeren Xylidinen zu, welche sämtlich bekannt sind. In dem rohen Xylidin, welches durch Nitrieren des rohen Xylols und Reduktion des Nitroxylols dargestellt wird, kommen vier dieser Xylidine vor. Von diesen bilden jedoch zwei die Hauptmenge, während die beiden andern zu vernachlässigen sind.

I. Metaxylidin. ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$.) Bildet etwa 70 Proz. des käuflichen Xylidins. Siedepunkt 212°. Spez. Gew. 0,9184 bei 25°. Bildet ein ziemlich schwerlösliches, gut krystallisierendes Chlorhydrat.

II. Paraxylidin. ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 5$.) Siedepunkt 215° (bei 739 mm B.). Spez. Gew. 0,980 bei 15°. Es bildet etwa 20 Proz. des käuflichen Xylidins. Führt man ein Gemisch beider Basen durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in die Sulfosäuren über, so krystallisiert beim Vermischen mit Wasser nur die Sulfosäure des Metaxylidins heraus. Aus dieser kann die Base durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck wieder hergestellt werden. Paraxylidin bildet eine leicht lösliche Sulfosäure, deren Natronsalz schön krystallisiert. Letzteres liefert bei trockener Destillation Paraxylidin. (Nölting, Witt und Forel, Berichte XVIII, 2664.)

Technische Anilinöle.

Die technischen Anilinöle werden in größeren Farbenfabriken selbst dargestellt; im übrigen sind sie das Produkt besonderer Fabriken, der Anilinfabriken.

Obwohl es außerordentlich wichtig ist, die Zusammensetzung eines Anilinöls quantitativ und qualitativ genau zu kennen, so fehlt es in der Praxis bis jetzt fast gänzlich an zuverlässigen analytischen Methoden, welche die Bestimmung aller einzelnen Bestandteile ermöglichen.

In den meisten Fällen begnügt man sich mit der Bestimmung des spezifischen Gewichts und des Siedepunkts und sucht im übrigen empirisch festzustellen, ob das fragliche Öl zu dem bestimmten Zweck tauglich ist oder nicht.

Da die Siedepunktsbestimmung wohl das wichtigste Mittel ist, um beispielsweise in einem Gemisch von Anilin und Toluidin die beiden Komponenten annähernd zu bestimmen, so soll die Art und Weise ihrer Ausführung etwas näher besprochen werden. Es genügt hier durchaus nicht, die Temperaturgrenzen festzustellen, innerhalb welcher das fragliche Produkt überdestilliert, es müssen vielmehr die Mengen ermittelt werden, die bei einer gewissen Temperatur übergehen.

Am zweckmäßigsten bedient man sich der bekannten Fraktionierkolben, welche mit einem passenden Kühler versehen auf ein Sandbad gesetzt werden. Als Vorlage dienen graduierte Zylinder, welche in Kubikzentimeter geteilt sind. In den Hals taucht ein Thermometer derart, daß die Kugel sich etwa ein Zentimeter unterhalb des seitlich angesetzten Ausflußrohrs befindet. Man wendet 100—200 ccm des Öls an und fängt bei langsamer Destillation die von Grad zu Grad übergehende Menge in einem besonderen Zylinder auf. Die zuerst übergehenden Tropfen werden dabei unberücksichtigt gelassen, da das Thermometer nicht sogleich die Temperatur des Dampfes annimmt. Dabei ist gleichzeitig auf einen Gehalt an Wasser Rücksicht zu nehmen, welches

mit den ersten Partien überdestilliert. Es existieren gegenwärtig besondere Anilinthermometer im Handel, deren Skala erst bei 150° anfängt und in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ Grade geteilt ist.

Man würde einen großen Fehler begehen, wenn man aus den übergehenden Mengen einer Fraktion direkt auf den Prozentgehalt an einer bei derselben Temperatur siedenden Substanz schließen wollte. Die ganze Bestimmung hat vielmehr nur einen relativen Wert. Will man z. B. den Gehalt eines Gemisches von Anilin und Toluidin annähernd bestimmen, so würde man zweckmäßig folgendermaßen verfahren müssen. Man bereitet sich verschiedene Gemische beider Basen von bekanntem Gehalt, destilliert diese für sich und beobachtet, welches derselben der zu untersuchenden Substanz in der Quantität der einzelnen Fraktionen am nächsten kommt. Dabei ist möglichst in demselben Gefäß, mit demselben Thermometer und unter demselben Barometerstand zu arbeiten. Auch ist es nötig, stets möglichst dieselbe Geschwindigkeit im Destillieren einzuhalten. (Man destilliert meist 100 ccm in einer halben Stunde über.) Bei einiger Übung wird man bald dasjenige Basengemisch herausfinden, dessen Zusammensetzung mit der des zu untersuchenden Öls annähernd übereinstimmt. Bei gewissen, stets wiederkehrenden Untersuchungen wählt man ein Anilinöl, welches den gestellten Anforderungen entspricht, als „Typ“ und betrachtet diejenigen Produkte als brauchbar, welche unter naheliegenden Verhältnissen destillieren.

Außer den Siedepunktsbestimmungen sind noch die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes üblich, doch ist der Wert derselben noch mehr relativ als der der ersteren. Im allgemeinen steht das spezifische Gewicht im umgekehrten Verhältnis zum Siedepunkt.

Eine Verunreinigung von Anilinölen mit Nitrobenzol und Kohlenwasserstoffen, welche zuweilen vorkommt, läßt sich am leichtesten an der unvollkommenen Löslichkeit derselben in verdünnter Salzsäure erkennen, mit noch größerer Schärfe, wenn man die saure Lösung mit Äther ausschüttelt und diesen verdunstet.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit in Anilin, o- und p-Toluidin geschieht nach O. Dobriner und W. Schranz (Zsch. analyt. Chem. **34**, 740) durch Ermittelung des Verbrauchs an Bromierungslauge nach Reinhardt (s. S. 896) in gleichen Gewichtsmengen der ungetrockneten und getrockneten Substanz. Es verbrauchte die ungetrocknete Substanz a ccm, die getrocknete b ccm, so berechnet sich der Feuchtigkeitsgehalt F aus der Gleichung:

$$a : b = (100 - F) : 100.$$

Es ist hierbei gleichgültig, ob die betreffenden Substanzen, abgesehen vom Wassergehalt, rein oder Gemische von Anilin und Toluidin sind;

denn in den getrockneten Substanzen ist das Verhältnis der Komponenten dasselbe wie in den ungetrockneten.

Anilin und o-Toluidin lassen sich leicht durch (am besten zweimalige) Behandlung mit geglühtem kohlensauren Kali vollkommen entwässern. Dagegen gelingt es nicht, p-Toluidin durch Behandeln mit geschmolzenem Ätzkali bei ca. 50° wasserfrei zu erhalten; auch scheint bei dieser Behandlung das p-Toluidin nicht ganz intakt zu bleiben. Für die Zwecke der Technik genügt es, da das p-Toluidin des Handels nur geringe Mengen Anilin enthält, das p-Toluidin zu destillieren und die Destillation zu unterbrechen, sobald 10 Proz. Destillat erhalten sind. Der im Destillationskolben verbleibende Anteil ist als wasserfrei zu betrachten.

Blauanilin.

Für die Umwandlung des Rosanilins in Anilinblau (Triphenylrosanilin) wird ein möglichst reines Anilin angewandt, da die höheren Homologen desselben meist trübe, rötliche Töne erzeugen. Die Fabrikation dieses Produktes ist gegenwärtig denn auch derart vervollkommnet, daß das zurzeit in den Handel kommende Blauanilin als fast chemisch reines Anilin zu betrachten ist.

Das spez. Gewicht des Blauöls schwankt zwischen 1,0265 und 1,0267 bei 15° C. Es sollen von einem guten Blauöl 97—98 Prozent innerhalb 1—1½ Thermometergraden übergehen. Die Siedetemperatur richtet sich nach dem Baromerstand und liegt zwischen 181—183° C. 10 ccm des Öls sollen mit 50 ccm Wasser und 40 ccm Salzsäure eine völlig klare Lösung geben. Einige geringwertigere Blauölmuster zeigten folgende Siedepunkte und spezifische Gewichtsverhältnisse.

Spez. Gew. bei 15°	1. 1,0260	2. 1,0252	3. 1,0256	4. 1,0260	5. 1,0260
Es gingen über					
Volumprozente bis 180°	1	2	2	3	1
- - 181°	2	4	4	4	4
- - 182°	93	83	89	88	92
- - 183°	2	7	2	2	2
- - 184°	—	2	—	—	—
Summa:	98	98	97	97	99

A. Liebmann und A. Studer (J. Chem. **1899**, 110) bestimmen Wasser, Schwefel, das spez. Gewicht, den Siedepunkt und die Löslichkeit in Salzsäure in folgender Weise. Wasser und Siedepunkte können

in einer Operation gefunden werden. Zu diesem Zwecke destilliert man 100 ccm Öl aus einem gewöhnlichen Kolben und fängt die ersten 10 ccm in einem engen, graduierten Zylinder von 15 ccm Inhalt auf. Hierauf versetzt man mit 1 ccm gesättigter Kochsalzlösung, schüttelt und liest ab. 0,3 Proz. Wasser werden auf diesem Wege nicht mehr gefunden. Nun destilliert man weiter und fängt von 10 zu 10 ccm auf. Es sollen 80 Prozent des Öles innerhalb $^1/_2{}^0$ übergehen. Vom Destillat bestimmt man das spez. Gewicht, welches bei 15° 1,0265 bis 1,027 betragen soll.

Um allfällig vorhandene nicht basische Verunreinigungen zu entdecken, bestimmt man die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure.

Durch Kochen des zu untersuchenden Öles am Rückflußkühler wird der Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt und zur Bestimmung der letztere durch Einleiten von Kohlensäure in titrierte Silberlösung übergetrieben. Die filtrierte Lösung wird zurücktitriert.

Maurice François (J. Pharm. Chim. [6] 9, 821) empfiehlt eine volumetrische Bestimmung des Anilins in Lösung, welche auf die Bildung von Tribromanilin gegründet ist. Als Indikator dient Indigosulfosäure, welche sich entfärbt, wenn das Anilin durch Bromwasser völlig in Tribromanilin umgewandelt ist. Das Anilin kann frei oder als Chlorhydrat bei einem Überschuß von Salzsäure titriert werden, und zwar in Form einer Lösung von ca. 0,01 g Anilin in 1 Liter. Das zur Untersuchung benutzte Bromwasser muß ca. 5 g Brom per 1 Liter enthalten; dessen Wirkungswert wird durch Einstellen auf arsenige Säure mit Hilfe von Indigo als Indikator oder auf eine Lösung von reinem Anilinchlorhydrat (1,392 g im Liter) ermittelt.

Mit Arsensäure oder Quecksilberchlorid erhitzt, dürfen aus dem Blauanilin neben schwarzvioletten, in Wasser unlöslichen Farbstoffen nur ganz geringe Spuren von Rosanilin entstehen.

Das Blauanilin wird durch Reduktion von möglichst reinem Nitrobenzol dargestellt.

Anilinsalz (salzsaures Anilin) stellt große, meist etwas grau oder graugrün gefärbte Blätter oder Nadeln dar, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, bei 196,5—196,8° (Vorbad 180°; abgekürzte Zincke-Thermometer) schmelzen und sich bei höherer Temperatur unverändert verflüchtigen.

Die Lösung in Wasser soll klar sein, Safrosinpapier nicht entfärben und von Chlorbaryumlösung nicht oder nur schwach getrübt werden. Allfällig vorhandenes freies Anilin weist man mit völlig säurefreier Kupfersulfatlösung nach (s. S. 887), welche durch die geringste Menge Anilin grünlichbraun wird, während Chlorhydrat diese Färbung nicht hervorruft.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 5 g bis zur Gewichtskonstanz (ca. 24 Stunden) im Exsikkator getrocknet. Der Gewichtsverlust soll höchstens 1 Proz. betragen. Das mittels Ammoniak aus der wäßrigen Lösung abgeschiedene und mit gepulvertem Natriumhydroxyd getrocknete Anilin soll wie „Blauanilin" destillieren.

Man prüft ferner auf den Schmelzpunkt.

Den Gehalt bestimmt man durch Titration und löst zu diesem Zwecke eine gewogene Menge in Wasser, fügt Phenolphtalein hinzu und versetzt bis zur schwachen Rotfärbung mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge.

Auch die Reinhardtsche Methode (s. S. 896) kann zur Untersuchung der Salze des Anilins (und der Toluidine) angewandt werden. Die Bestimmung hat mit den wasserfreien, über Schwefelsäure getrockneten Substanzen zu geschehen.

Für das Anilinsalz geht die Reinhardtsche Formel über in die folgende:

$$X = 2{,}5102\,V\,T - 1{,}5102\,A.$$

In dieser bedeutet:

A die angewandte Menge Anilinsalz,

X die darin vorhandene Menge salzsaures Anilin,

T den Titer der Bromlauge auf reines salzsaures Anilin, auch aus dem Anilintiter t durch Multiplikation mit $\frac{129{,}5}{93}$ zu erhalten,

V die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Bromlauge.

Um die freie Säure zu ermitteln, wird eine Lösung von 5 g des Salzes in 10 ccm Wasser mit 5 Tropfen einer Krystallviolettlösung (1 : 1000) versetzt und mit einer genau gleich zubereiteten Lösung eines reinen Salzes verglichen: man titriert mit $^1/_{10}$ wäßriger Anilinlösung, bis die Färbung beider Lösungen gleich ist (A. Liebmann und A. Studer, Journ. Chem. **1899**, 110).

Anilinsalz wird in großen Mengen zur Erzeugung von Anilinschwarz, zur Darstellung von Diphenylamin u. a. m. gebraucht.

Rotanilin.

Die Fabrikation des Rosanilins (Fuchsins) beruht bekanntlich auf der Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin mit Arsensäure oder Nitrobenzol. Das unter dem Namen „Anilin für Rot" in den Handel kommende Anilinöl enthält nahezu auf 1 Teil Anilin 2 Teile Toluidin, und zwar meistens gleichviel an Ortho- und Para-Toluidin.

Über die vorteilhafteste Zusammensetzung eines Rotöls sind die Meinungen geteilt, doch haben die Untersuchungen von Fischer dar-

getan, daß ein Gemenge von Anilin und Orthotoluidin kein Rosanilin erzeugt, wohl aber ein Gemenge von Paratoluidin mit Anilin, und daß schließlich das Orthotoluidin an der Reaktion nur teilnimmt, wenn gleichzeitig Paratoluidin zugegen ist. Demnach würde ein Gemenge von gleichen Molekülen Orthotoluidin, Paratoluidin und Anilin das günstigste Verhältnis sein. Wirklich kommt die Zusammensetzung der meisten Rotöle diesem Verhältnis sehr nahe.

Das zur Verwendung kommende Rotöl soll ein spez. Gewicht von 1,006—1,009 bei 15° besitzen. Man verlangt ferner, daß es zwischen 182° und 198° ziemlich vollständig überdestilliere, also frei von Xylidin und höher siedenden Basen sei. Es soll sich ferner in verdünnter Salzsäure fast klar lösen.

Einige den Anforderungen für den Arsensäureprozeß entsprechende Rotöle zeigten folgende Destillations- und Dichtigkeitsverhältnisse.

Spez. Gewicht bei 15°	I. 1,009	II. 1,008
Es destillierten Volumprozente:		
bis 189°	27	19
- 191°	39	38
- 193°	17	22
- 195°	7	6
- 197°	5	6
- 199°	2	3
Summa:	97	94

Durch Bestimmung der Siedetemperatur läßt sich zwar das Verhältnis von Anilin und Toluidin im Rotöl annähernd ermitteln, nicht aber das Verhältnis der beiden isomeren Toluidine zueinander. Für die Bestimmung der letzteren sind verschiedene Methoden vorgeschlagen, doch haben dieselben nur einen relativen Wert.

Das Paratoluidin kann man nach dem von Merz und Weith angegebenen Verfahren in Form seiner schwer löslichen Acetylverbindung abscheiden und wägen. Man kocht zu diesem Zweck etwa 10 bis 15 g des Öls mit der vierfachen Menge Eisessig 12 Stunden lang am Rückflußkühler und gießt dann die Masse in die achtzigfache Wassermenge des angewandten Öles ein. Dabei scheidet sich das Acetylderivat des Paratoluidins aus und kann nach längerem Stehen abfiltriert, getrocknet und gewogen werden.

Diese Methode ist keineswegs genau und nur dann verwendbar, wenn man vergleichende Versuche mit bekannten Gemischen anstellt.

Die Methode zur Analyse der Anilinöle von H. Reinhardt (Chem.-Ztg. **1893**, 413), für welche A. Winther (Chem. Ind. **1905**, 29) die grundlegende Idee gegeben hat, beruht darauf, daß

1. beim Behandeln mit einem Gemisch von Bromkalium und bromsaurem Kalium in verdünnter saurer Lösung Anilin Tribromanilin, o- und p-Toluidin dagegen nur Dibromsubstitutionsprodukte liefern,

2. daß unter bestimmten Bedingungen aus der salzsauren Lösung der drei Basen durch Oxalsäure zunächst p-Toluidin, dann Anilin gefällt wird, während o-Toluidin in Lösung bleibt.

In den aus den abgeschiedenen Oxalaten gewonnenen Ölen wird das Verhältnis von Anilin zu p-Toluidin durch Titrieren mit Bromierungslauge bestimmt.

I. Bestimmung des Anilins, o- und p-Toluidins, sowie des Anilins in Gemischen mit o- oder p-Toluidin oder beiden Toluidinen.

Darstellung der Bromierungslauge aus 490 g Brom, 336 g Kalihydrat (100-proz.) und 1 l Wasser; nach 2—3-stündigem mäßigen Kochen wird auf 9 l verdünnt. Unterbromigsaures Salz darf nicht vorhanden sein.

Zur Titerstellung sowohl wie zu den Analysen werden ca. 1,5 bis 2 g Öl in 100 ccm Bromwasserstoffsäure[1]) von 1,45—1,48 spez. Gewicht und 1000 ccm destilliertem Wasser gelöst und Bromierungslauge so lange zugegeben, bis Jodkaliumstärkepapier überschüssiges Brom anzeigt.

Der Titer der Bromlauge bleibt ziemlich konstant.

Für technische Anilinöle berechnet man den Anilingehalt nach der Formel:

$$x = 2{,}3777\,v\,t - 1{,}3777\,a \text{ und } p\,\% = \frac{x \cdot 100}{a}$$

worin x das in der angewandten Ölmenge a enthaltene Anilin, v das verbrauchte Volum Bromierungslauge und t deren Anilintiter bedeutet. a — x ist alsdann die Menge der im Anilinöl vorhandenen Toluidine.

II. Bestimmung des p-Toluidins in Gemischen mit Anilin- oder o-Toluidin oder beiden Basen.

Um ein genaues Resultat zu erhalten, muß man mehr Oxalsäure anwenden, als der vorhandenen p-Toluidinmenge entspricht. Diese muß deshalb durch einen Vorversuch annähernd ermittelt werden. Am zweck-

[1]) Kann auch durch die entsprechende Menge Bromkalium und Salzsäure ersetzt werden.

mäßigsten ist es, bei Anwendung von 100 g Öl zur Analyse den p-Toluidingehalt bei anilinarmen Ölen um 10 g, bei anilinreichen Ölen um 20 g höher anzunehmen, als durch die Probe gefunden wurde, und darnach die Oxalsäure zu berechnen.

Im übrigen führt man die Analyse in folgender Weise aus: 100 g Öl werden mit 106 g möglichst schwefelsäurefreier Salzsäure (20° Bé, ca. 31 Proz. H Cl, aeq. 116) vermischt und diese Mischung sofort mit der bereitgehaltenen, fast siedenden Lösung der notwendigen, kalkfreien Oxalsäure in der zehnfachen Menge destillierten Wassers versetzt. Diese Lösung muß selbst bei hohem p-Toluidingehalt anfangs ganz klar sein; man läßt sie unter häufigem Umrühren erkalten und 48 Stunden zur Krystallisation stehen. Die Oxalate werden dann abgesaugt, 3 mal mit je 25 ccm destilliertem Wasser gewaschen und durch Eintragen in heiße verdünnte Kalilauge (100 ccm Kalilauge von 45° Bé, 200 ccm destilliertes Wasser) zerlegt. Das abgeschiedene Öl wird nach dem Erkalten gesammelt und gewogen. Schließlich wird es mit Ätzkali getrocknet und der Anilingehalt in der beschriebenen Weise durch Bromtitration ermittelt.

Eine einfache Umrechnung ergibt den Gehalt des ursprünglichen Gemisches an p-Toluidin, dem eine für die angegebenen Bedingungen ermittelte, konstante Korrektur von + 2,00 zugerechnet werden muß.

Bestimmung von Anilin in Gegenwart kleiner Mengen Toluidin und Bestimmung von Toluidin in Gegenwart kleiner Mengen Anilin. (P. Dobriner und W. Schranz, Zsch. f. analyt. Chem. **84**, 734.)

Die Reinhardtsche Methode gestattet (nach Dobriner und Schranz) den Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen Toluidin im Anilin; dagegen erhält man bei der Titration von Toluidin allein oder in seinen Gemischen mit geringen Mengen Anilin nicht ganz richtige Resultate.

Unter Anwendung des Anilintiters findet man in reinem Toluidin einen Gehalt von Anilin, und in Gemischen von Toluidin und geringen Mengen Anilin fällt der Gehalt an letzterem zu hoch aus. Benutzt man den aus dem Anilintiter berechneten Titer für Toluidin bei der Titration von reinem Toluidin, so ergibt sich ein um etwa 10 Proz. zu hohes Resultat. Die Reinhardtsche Formel läßt sich jedoch genügend gut verwenden, wenn man die Titerstellung der Bromlauge auf reines Toluidin vollzieht und umgekehrt durch Multiplikation mit $\frac{93}{160,5}$ den Titer t für Anilin berechnet.

Im allgemeinen wird es sich wohl empfehlen, die Titerstellung sowohl auf reines Anilin als auch auf reines Toluidin zu machen. Es

seien t und T die entsprechenden Titer. Der Anilingehalt x würde sich alsdann aus der Gleichung

$$\frac{x}{t} + \frac{x - a}{T} = V$$

ergeben.

Nach Schaposchnikoff und Sachnovsky (Zsch. f. Farben- und Textilchemie **1903**, 7) ist die Reinhardtsche Methode nicht einwandsfrei; namentlich gibt die Bereitung der Bromierungslauge (durch Kochen des Broms mit wäßriger Kalihydratlösung) schwankende und unsichere Resultate. Sicherer ist die Anwendung von käuflichem, reinem Kaliumbromat (8 g $KBrO_3$ im Liter = ca. $^1/_7$-normal, anstatt 11,1 ‰ nach Reinhardt). Zum Lösen des Anilinöles dient 25-proz. Bromwasserstoffsäure im Verhältnis von 60 g Säure auf 1 g Anilin; die Titerstellung der Kaliumbromatlösung geschieht nicht mit Anilin, sondern mit Jod, nach der Gleichung:

$$KBrO_3 + 6\,HBr + 6\,KJ = 3\,J_2 + 7\,KBr + 3\,H_2O.$$

Zur Titerstellung nimmt man 25 ccm Kaliumbromatlösung und versetzt mit 5 g Jodkalium und 3 ccm 25-proz. Bromwasserstoffsäure. Das ausgeschiedene Jod wird mit bekannter Natriumhyposulfitlösung titriert. 3 Mol. Jod entsprechen einem Molekül Kaliumbromat, einem Molekül Anilin bezw. $1^1/_2$ Molekül Toluidin. Die Zahlenverhältnisse sind:

$$1\text{ g } J = 0{,}22083\text{ g } KBrO_3 = 0{,}12231\text{ g } C_6H_7N = 0{,}14061\text{ g } C_7H_9N.$$

Beispiel: 25 ccm $KBrO_3$ brauchten 72,6 ccm $Na_2S_2O_3$. Der Jodtiter der letzteren Lösung ist 0,01147 g J. Daraus ergibt sich 1 ccm $KBrO_3$ = 0,0332 g J = 0,00407 g Anilin = 0,00468 g Toluidin.

Kontrollversuch: 5,0318 g reinen Anilins werden in 187,5 g 40-proz. Bromwasserstoffsäure gelöst und mit Wasser auf 500 ccm gestellt. Je 25 ccm dieser Anilinlösung brauchten 61,8 ccm $KBrO_3$-Lösung. Für das ganze Gewicht werden 1236 ccm berechnet. Also ist der Anilintiter der Kaliumbromatlösung = 0,00407 g $C_6H_5.NH_2$.

Zur Bestimmung des Endes der Titration ist die Anwendung von Jodkaliumstärkepapier nicht notwendig; bei der vollendeten Bromierung wird die oberhalb des Bromürniederschlages stehende Flüssigkeit ganz klar und nimmt von dem geringsten Überschuß an Kaliumbromat eine leicht sichtbare gelbliche Färbung an. Diese Färbung zeigt das Ende der Reaktion sehr scharf an.

Der Gehalt an Anilin und Toluidin im untersuchten Öle wird aus den Resultaten der Analyse nach folgenden Formeln berechnet. Es seien:

p = die abgewogene Menge des Anilinöles;
n = Kubikzentimeterzahl der $KBrO_3$-Lösung, entsprechend a g Öl;
T_i = Jodtiter der $KBrO_3$-Lösung;
T_a = Titer der $KBrO_3$-Lösung nach Anilin = 0,12231 × T_i;
T_t = Titer der $KBrO_3$-Lösung nach Toluidin = 0,14061 × T_i;

so ist der Prozentgehalt an Anilin gleich:

$$X_a = T_a \cdot \frac{100}{p} \cdot \frac{n T_t - p}{T_t - T_a}.$$

Der Prozentgehalt an Toluidin:

$$X_t = T_t \cdot \frac{100}{p} \cdot \frac{p - n T_a}{T_t - T_a}.$$

Ist $n T_a = p$, so besteht das untersuchte Öl aus reinem Anilin; wenn $n T_t = a$ ist, so hat man das reine Toluidin.

Fuchsinéchappés. Die von der Fuchsinschmelze abdestillierenden Anilinöle bestehen meist aus Anilin und Orthotoluidin, während das Paratoluidin fast vollständig für den Fuchsinbildungsprozeß verbraucht wird. Sie dienen hauptsächlich zur Darstellung des Safranins.

Die meisten Fuchsinéchappés verhalten sich wie ein Gemisch von 40 Proz. Anilin und 60 Proz. Orthotoluidin. Sie enthalten stets eine erhebliche Menge nicht basischer Produkte und geben dann mit verdünnter Salzsäure eine starke Trübung.

Technische Toluidine. Das in den Handel kommende Paratoluidin kann leicht nach dem äußeren Ansehen, sowie nach dem Schmelzpunkt beurteilt werden. Da es ein Hydrat bildet, so ist auf diesen Umstand besonders Rücksicht zu nehmen.

Das Orthotoluidin kommt jetzt ebenfalls in großer Reinheit in den Handel. Da Ortho- und Paratoluidin sich nicht im Siedepunkt, wohl aber im spez. Gewicht bedeutend voneinander unterscheiden, so ist auf letzteres besonders zu achten.

Die nachstehende, von Lunge ausgearbeitete Tabelle gibt das spez. Gewicht von Gemengen beider Basen an und genügt zur quantitativen Untersuchung derselben, vorausgesetzt, daß sie trocken und völlig frei von Anilin und Xylidin sind. Ein solches Toluidingemisch muß völlig zwischen 195 und 198° überdestillieren und die Hauptmenge innerhalb zweier Grade übergehen.

Tabelle über den Gehalt eines Gemisches von Ortho- und Paratoluidin nach dem spez. Gewichte von Lunge[1]).

a) bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

Spez. Gew.	Orthotoluidin Proz.	Spez. Gew.	Orthotoluidin Proz.	Spez. Gew.	Orthotoluidin Proz.
1·0037	100	1·0015	82	0·9993	64
1·0036	99	1·0014	81	0·9992	63
1·0035	98	1·0013	80	0·9991	62
1·0034	97	1·0012	79½	0·9990	61½
1·0033	96	1·0011	78½	0·9989	61
1·0032	95	1·0010	77½	0·9988	60
1·0031	94	1·0009	77	0·9987	59
1·0030	93½	1·0008	76	0·9986	58½
1·0029	92½	1·0007	75	0·9985	58
1·0028	91½	1·0006	74	0·9984	57½
1·0027	91	1·0005	73	0·9983	56½
1·0026	90	1·0004	72½	0·9982	56
1·0025	89½	1·0003	72	0·9981	55
1·0024	88½	1·0002	71	0·9980	54½
1·0023	88	1·0001	70	0·9979	54
1·0022	87	1·0000	69	0·9978	53
1·0021	86½	0·9999	68½	0·9977	52½
1·0020	86	0·9998	68	0·9976	51½
1·0019	85	0·9997	67	0·9975	51
1·0018	84½	0·9996	66½	0·9974	50
1·0017	83½	0·9995	65½		
1·0016	82½	0·9994	65		

b) bei 20° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

0·9939	50	0·9934	46½	0·9929	43
0·9938	49½	0·9933	46	0·9928	42
0·9937	48½	0·9932	45	0·9927	41
0·9936	48	0·9931	44½	0·9926	40
0·9935	47½	0·9930	44		

Versetzt man eine Lösung von Orthotoluidin in verdünnter Salzsäure mit Kaliumbichromat und bringt einen Tropfen des Gemisches auf Filtrierpapier, so verrät sich ein Gehalt von Paratoluidin durch einen den Fleck umgebenden rotvioletten Rand.

[1]) Chem. Ind. **1885**, 8, 74.

Eine Farbenreaktion auf p-Toluidin (J. Biehringer und A. Busch, Chem.-Ztg. **1902**, 1128), die zur Erkennung des p-Toluidins für sich als auch bei Gemischen desselben mit Anilin und den Homologen dienen kann, beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Basen zu Eisenchlorid. Fügt man zu einer schwach salzsauren Lösung von p-Toluidin einige Tropfen Eisenchlorid, so bleibt dieselbe in der Kälte zuerst hellgelb, wird jedoch nach einigem Stehen rosenrot. Erhitzt man sie dagegen zum Kochen und kühlt dann ab, so nimmt sie sofort eine intensive bordeauxrote Farbe an, die sehr beständig ist und auch nach tagelangem Stehen sich nicht verändert. Sie wird noch deutlich wahrgenommen, wenn 1 g p-Toluidin in ca. 3 l schwach salzsaurem Wasser gelöst ist; bei noch größerer Verdünnung wird die rote Farbe durch die gelbe des Eisenchlorids verdeckt und dadurch der Nachweis des p-Toluidins unsicher.

Die wäßrige Lösung des salzsauren o-Toluidins liefert beim Stehen mit Eisenchlorid nach kurzer Zeit einen blauen Niederschlag, welcher durch mehr Salzsäure grünlich wird (Toluidinblau) (A. Ladenburg, D. chem. Ges. Ber. **1877** (**10**), 1127); kocht man, so entsteht je nach der Acidität der Lösung der grünlichblaue Niederschlag sofort. Das verschiedene Verhalten der beiden Isomeren gibt ein Mittel zur Erkennung derselben z. B. im Handelstoluidin. Erhitzt man eine schwach salzsaure Lösung desselben mit einigen Tropfen Eisenchlorid, so erhält man einen Niederschlag von blau grünen Flocken (von o-Toluidin herrührend); die abfiltrierte Lösung zeigt die kirschrote Färbung des p-Toluidins.

Reines Anilin gibt unter analogen Umständen ebenfalls einen blaugrünen Niederschlag. Eine Mischung von Anilin und p-Toluidin zeigt somit das gleiche Verhalten wie die Mischung der beiden Toluidine.

Rosenstiehl hat zur Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin ein Verfahren vorgeschlagen, welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Oxalate in Äther beruht. Man stellt sich zur Ausführung dieser Bestimmungsmethode zuerst völlig alkoholfreien Äther dar, indem man denselben wiederholt mit Wasser wäscht, darauf über Chlorcalcium trocknet und schließlich über Natrium destilliert. Man löst im Liter Äther etwa 3 g krystallisierte Oxalsäure. Alsdann wägt man 0,2—0,4 g reines Paratoluidin genau ab, löst es in einem Kolben in 80—100 ccm des Äthers und läßt jetzt von der ätherischen Oxalsäurelösung aus einer Bürette so lange hinzufließen, als dadurch noch ein Niederschlag bewirkt wird. Das richtige Treffen dieses Punktes erfordert einige Übung, namentlich da der Niederschlag zuletzt erst nach einigem Stehen und Schütteln erscheint und sich dann fest an die Wände des Gefäßes setzt. Man muß zuletzt eine kleine Probe in ein Reagensglas abfiltrieren und

versuchen, ob ein Tropfen Oxalsäurelösung nach einigem Schütteln und Reiben an den Wänden noch eine Trübung bewirkt. Hat man diesen Punkt gefunden, so läßt sich daraus leicht der Titer für die Oxalsäurelösung berechnen. Man verfährt alsdann mit der zu untersuchenden Substanz genau wie vorhin mit dem Paratoluidin und berechnet aus der verbrauchten Menge der Oxalsäurelösung den Gehalt an dieser Base.

Lorenz modifiziert das Verfahren derart, daß er die mit einem geringen Oxalsäureüberschuß gefällte Lösung abfiltriert, mit Äther auswäscht, den Niederschlag in $^1/_{10}$ Natronlauge löst und mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurücktitriert. Da die an Toluidin gebundene Oxalsäure auf Lackmus wie freie wirkt, so läßt sich der Gehalt des Niederschlages an derselben mit genügender Schärfe bestimmen. Aus der Formel des Toluidinoxalats: $(C_7H_9N)_2C_2H_2O_4$ läßt sich alsdann leicht der Gehalt an Paratoluidin berechnen.

Die Rosenstiehlsche Methode liefert leidlich gute Resultate, vorausgesetzt, daß absolut alkoholfreier Äther angewandt wird, wie man ihn nur durch wochenlanges Stehen über Natrium erhält. Enthält der Äther Spuren von Alkohol, so erzeugt die Oxalsäurelösug in einem Gemisch, welches weniger als 5 Proz. Paratoluidin enthält, gar keinen Niederschlag.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Paratoluidin im Orthotoluidin schlägt Häussermann die folende Methode vor (Chem. Industrie **1887**, **10**, 55):

Zu einer in einer Porzellanschale auf 70—75° erhitzten Lösung von 88 g krystallisierter Oxalsäure in 750 ccm Wasser und 43 ccm Salzsäure (22° Bé) gibt man 10 g des Toluidins, erwärmt unter Umrühren, bis etwa ausgeschiedenes Oxalat völlig gelöst ist, und läßt dann unter zeitweiligem Bewegen der Flüssigkeit langsam abkühlen, bis eine eben sichtbare Ausscheidung von Oxalat an der Oberfläche bemerkbar wird, was bei 30—35° eintritt. Sobald eine geringe Menge auskrystallisiert ist und eine Pause in der Krystallisation eintritt (z. B. nach Abscheidung von 0,5 g), wird rasch durch leicht durchlässiges Leinengewebe filtriert, mit einigen Tropfen Wasser nachgewaschen und schwach abgepreßt. Hat diese erste Krystallisation ein weißes, mattes und glanzloses Ansehen, so filtriert man nach kurzem Stehenlassen abermals, um eine der ersten annähernd gleiche Menge des jetzt Ausgeschiedenen zu erhalten. Das Sammeln der einzelnen Ausscheidungen wird fortgesetzt, bis keine Schuppen, sondern nur durchaus krystallinische Salzmassen mit stark glänzenden Flächen erhalten werden, die aus reinem o-Oxalat bestehen und sehr scharf von den ersten parahaltigen Krystallisationen unterschieden werden können. Ist dieser Punkt erreicht, so ist die Flüssigkeit völlig parafrei.

Die einzelnen Krystallfraktionen werden der Reihe nach mit einer Lösung von Natriumkarbonat destilliert und die mit den Wasserdämpfen übergehende Base zunächst qualitativ geprüft, indem man sie mittels Eis abkühlt. Wird die Probe beim bloßen Umrühren fest, so sammelt man die Masse auf einem tarierten Filter, preßt leicht ab, trocknet über Natronhydrat und wägt als Paratoluidin. Wird die Masse erst durch Berührung mit einem reinen Paratoluidinkrystall fest, so wird nur die Hälfte des Gewichtes derselben als Paratoluidin in Anrechnung gebracht. Bleibt bereits die erste Krystallfraktion unter diesen Bedingungen flüssig, so kann man das untersuchte Toluidin für technische Zwecke als para-frei ansehen. Bei guter Handelsware braucht man in der Regel nur 2 Fraktionen zu 0,3—0,5 g zu sammeln und zu destillieren, wobei die zweite schon ein flüssig bleibendes Öl liefert.

Die angegebenen Zahlenverhältnisse eignen sich nur für Produkte, welche nicht über 8—10 Proz. der Paraverbindung enthalten. Sollen, was weniger zu empfehlen ist, höherprozentige so untersucht werden, so ist vorher mit reinem o-Toluidin zu verdünnen, während man umgekehrt bei Untersuchung eines nur Spuren des Parakörpers enthaltenden Produktes zunächst aus einer größeren Quantität die Hauptmenge des o-Toluidins als in Alkohol schwer lösliches Pikrat ausscheidet, um dann den in Alkohol in der Kälte löslichen Teil, nach Wiederabscheidung des Basengemenges, nach obigem Verfahren zu behandeln.

12. Xylidin.

Das Xylidin findet zur Darstellung von Azofarbstoffen in großen Mengen Verwendung. Wie schon oben bemerkt, ist das Handelsprodukt ein Gemenge, welches vorwiegend unsymmetrisches Metaxylidin neben kleineren Mengen Paraxylidin enthält. Da sich erstere Base hauptsächlich zur Darstellung der Azofarbstoffe eignet, wird häufig eine Abscheidung derselben in Form des schwer löslichen Chlorhydrats bewirkt, doch ist auf diesem Wege eine völlige Trennung von der Parabase nicht möglich.

Das Xylidin des Handels siedet meistens zwischen 210 und 220° und besitzt ein spez. Gewicht von 0,9815 und 0,9840. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure soll möglichst klar sein. In den meisten Fällen muß die Beschaffenheit der erhaltenen Azofarbstoffe über seine Brauchbarkeit entscheiden.

13. Pseudocumidin.

Dieses unsymmetrische Amidotrimethylbenzol findet gegenwärtig zur Darstellung roter Azofarbstoffe Verwendung und wird durch Erhitzen des unsymmetrischen Metaxylidins mit Methylalkohol und Salz-

säure auf höhere Temperatur (280—290°) dargestellt. Die krystallinische Base zeigt im reinen Zustande einen Schmelzpunkt von 63° und einen Siedepunkt von 235—236°. Das Nitrat ist schwer löslich.

14. Methylaniline.

Die Methylierungsprodukte des Anilins werden in großem Maßstabe zur Fabrikation violetter, grüner und anderer Farbtsoffe angewendet. Vor allem ist es das Dimethylanilin, dessen Darstellung und Untersuchung von der größten Wichtigkeit für die Farbenindustrie ist, während dem Monomethylanilin eine untergeordnete Bedeutung zukommt.

a) Monomethylanilin [$C_6H_5NH.CH_3$]. Bildet im reinen Zustande eine ölige Flüssigkeit von 0,976 spez. Gewicht bei 15° und einem Siedepunkt von 190—191°. Es ist eine schwache Base und bildet mit Säuren leichtlösliche, schwierig krystallisierbare Salze. Mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht, erhitzt es sich stark und bildet ein bei 100° schmelzendes Acetylderivat. Eine Lösung von Monomethylanilin in einem Überschuß verdünnter Salzsäure scheidet auf Zusatz von Natrium- oder Kaliumnitrit das Methylphenylnitrosamin in Form eines grüngelben, in Säuren unlöslichen Öls ab, aus dem sich durch Reduktionsmittel wieder Methylanilin regenerieren läßt.

Das Monomethylanilin wird nur selten zur Darstellung violetter Farbstoffe verwandt, sein Nachweis ist jedoch von großer Bedeutung, weil es häufig als unliebsame Verunreinigung im technischen Dimethylanilin vorkommt. Es wird im großen durch Erhitzen gleicher Moleküle von salzsaurem Anilin und Methylalkohol auf 200° dargestellt. Das so erhaltene Rohprodukt enthält meistens Anilin und Dimethylanilin, von denen sich das erstere durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure als Anilinsulfat abscheiden läßt, während das zweite meist vernachlässigt wird.

b) Dimethylanilin [$C_6H_5N(CH_3)_2$]. Bildet im reinen Zustande eine ölige, bei 192° siedende Flüssigkeit von charakteristischem unangenehmen Geruch und einem spez. Gew. von 0,9553 bei 15°. In der Kälte erstarrt es zu einer bei +0,5° schmelzenden Krystallmasse. Es ist eine schwache Base, deren Salze schwierig krystallisieren. Essigsäureanhydrid mischt sich damit ohne Temperaturerhöhung und Einwirkung.

Das Dimethylanilin dient gegenwärtig zur Darstellung des Methylvioletts, des Krystallvioletts, des Auramins, des Bittermandelölgrüns u. a. m. und gehört deshalb zu den wichtigsten in der Farbenindustrie zur Verwendung kommenden Materialien.

Kupfersalze und chlorsaures Kali erzeugen in der schwachsauren Lösung desselben einen violetten Farbstoff (Methylviolett). Natriumnitrit färbt die salzsaure Lösung gelb, ohne sie zu trüben, bei genügender Konzentration scheiden sich gelbgrüne Krystalle von salzsaurem Nitrosodimethylanilin ab. Wird letzterer Körper unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff reduziert und bei Gegenwart eines Überschusses des letzteren Eisenchlorid hinzugefügt, so entsteht ein schön blauer Farbstoff (Methylenblau).

Für die Untersuchung des Dimethylanilins ist die Siedepunktsbestimmung allein nicht ausreichend, da es vom Monomethylanilin in dieser Hinsicht wenig verschieden ist, doch ist diese immerhin mitzubeachten.

Verschiedene technische Dimethylaniline zeigten folgendes Verhalten in Siedetemperatur und spez. Gew.:

Spez. Gew. bei 15°	I. 0,9690	II. 0.9618
Es gingen über Volumprozente		
bei 190—191°	10	13
—192°	78	76
—193°	6	5
—194°	1	1
—195°	1	—
Summa	96	95

Als Verunreinigungen des Dimethylanilins sind besonders zu beachten: Anilin, Monomethylanilin und Monomethyltoluidin (letzteres durch molekulare Umlagerung bei zu hoher Temperatur entstanden), ferner höhere Kondensationsprodukte, welche von Verunreinigungen des angewandten Holzgeistes herrühren. Letztere sind durch ein Steigen der Siedetemperatur wahrzunehmen.

Anilin läßt sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als krystallinisches Sulfat abscheiden.

Monomethylanilin ist wohl eine stete Verunreinigung des Produktes, deren Menge von $^1/_2$ bis zu 5 Proz. und darüber schwankt.

Für die quantitative Bestimmung dieser Base, welche von großer Wichtigkeit ist, haben Boasson und Nölting eine sehr brauchbare Methode angegeben. Sie beruht auf dem schon oben erwähnten verschiedenen Verhalten der sekundären und tertiären Basen gegen salpetrige Säure. Während die ersteren in Äther lösliche nichtbasische Nitrosamine bilden, tritt bei den letzteren die Nitrosogruppe in den Benzolkern

ein. Die entstandenen Nitrosokörper besitzen Basencharakter und bilden in Äther unlösliche Salze, lassen sich daher leicht von den entstandenen Nitrosaminen trennen.

Man kann dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung beider Basen nebeneinander benutzen, gegenwärtig ist jedoch zu diesem Zweck in der Praxis ein Verfahren üblich, welches weit einfacher und schneller zum Ziele führt. Es beruht auf der Tatsache, daß Monomethylanilin und Essigsäureanhydrid aufeinander unter Wärmeentwicklung reagieren, und daß die entstehende Temperaturerhöhung ein annäherndes Maß für vorhandene Quantität dieser Base liefert.

Man mischt zu diesem Zweck je 5 ccm des zu untersuchenden Dimethylanilins und Essigsäureanhydrids, nachdem dieselben zuvor auf die Lufttemperatur gebracht wurden. Für jeden Grad der entstehenden Temperaturerhöhung kann etwa $^1/_2$ Proz. Monomethylanilin gerechnet werden. Bemerkenswert ist, daß völlig reines Dimethylanilin beim Mischen mit Essigsäureanhydrid eine Temperaturerniedrigung von ca. $^1/_2{}^0$ zeigt, welche bei obiger Rechnung zu berücksichtigen ist.

Reverdin und de la Harpe empfehlen zur quantitativen Untersuchung eines Gemisches von Anilin mit Mono- und Dimethylanilin die folgende Methode (Chemikerzeitung **1889**, No. 26):

Bestimmung des Anilins. Man löst 7—8 g des zu untersuchenden Gemisches in 28—30 ccm Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. Andrerseits bereitet man eine titrierte Lösung von Salz R, welche davon in 1 Liter eine mit ungefähr 10 g Naphthol äquivalente Menge enthält.

Man nimmt 10 ccm der Lösung der Basen, verdünnt mit etwas Wasser und Eis, fügt zur Diazotierung soviel Natriumnitrit hinzu, als wenn man nur Anilin allein hätte, und gießt nach und nach das Reaktionsprodukt in eine abgemessene, mit einem Überschusse von Natriumkarbonat versetzte Menge R-Salzlösung. Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtriert und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzol, resp. R-Salz auf einen Überschuß des einen oder anderen dieser Körper geprüft. Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, welches nötig ist, das aus den 10 ccm Basengemischlösung entstandene Diazobenzol zu binden.

(Bei Ölen mit hohem Anilingehalt wird meist zuviel Anilin gefunden. Es wird dies wohl hauptsächlich durch den Umstand hervorgerufen, daß zur Ausscheidung des Farbstoffes Kochsalz verwendet wird, wobei 2.3.6 naphtholdisulfosaures Natron mitausfallen kann. Im Filtrat findet man dann weniger R-Salz, als eigentlich verbraucht wurde, und damit den Anilingehalt zu hoch. [Vaubel, Chem.-Ztg. **1898**, S. 465.])

Bestimmung des Monomethylanilins. Man wiegt in einem Kölbchen, das mit einem Rückflußkühler verbunden und auf dem Wasserbade erhitzt werden kann, 1—2 g des zu analysierenden Gemisches und fügt so rasch wie möglich eine bekannte, etwa dem doppelten Gewichte des Gemisches entsprechende Menge Essigsäureanhydrid hinzu (zur größeren Leichtigkeit hat man das Essigsäureanhydrid in einem Tropffläschchen, das man vor und nach dem Hinzugeben des Anhydrids wiegt, so daß man genau das angewandte Gewicht kennt). Man verbindet das Kölbchen mit dem Kühler und überläßt das Gemisch der Einwirkung während etwa $^1/_2$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur. Hierauf fügt man ungefähr 50 ccm Wasser hinzu und erhitzt dann $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade, damit sich der Überschuß des Essigsäureanhydrids vollständig zersetze. Man kühlt ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen und titriert die darin enthaltene Essigsäure mit einer titrierten Natronlösung. Es wurde Phenolphtalein als Indikator angewandt. Durch Rechnung findet man dann die Menge Monomethylanilin, welche der verbrauchten Menge Essigsäureanhydrid entspricht, nachdem man natürlich die von dem in dem Gemische enthaltenen Anilin zur Acetylierung verbrauchte Menge abgezogen hat.

Die Methode ist im Prinzip richtig, und die von den Autoren angeführten Beleganalysen sind gutstimmend. Bei der Reinheit, welche gegenwärtig von dem käuflichen Dimethylanilin beansprucht wird, dürfte man aber selten in die Lage kommen, eine genaue quantitative Analyse zu machen, da die oben mitgeteilte thermochemische Methode genügend darüber Auskunft gibt, ob ein Dimethylanilin brauchbar ist oder verworfen werden muß.

O. Hinsberg und J. Keßler empfehlen zur Trennung von primären und sekundären Aminbasen die Benzolsulfochloridmethode. (Ber. d. d. chem. Ges. **1905**, **38**, 906).

15. Äthylanilin.

Wird salzsaures Anilin mit Äthylalkohol erhitzt, so entsteht der Hauptmenge nach Monoäthylanilin. Erst durch nochmalige Behandlung dieser Base mit Chlor- oder Bromäthyl wird Diäthylanilin erhalten.

a) Monoäthylanilin $C_6H_5NHC_2H_5$ bildet eine farblose, bei 204° siedende Flüssigkeit von 0,954 spez. Gewicht bei 18°. Durch salpetrige Säure wird es in ein ölartiges Nitrosamin, durch Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat übergeführt.

b) Diäthylanilin $C_6H_5N(C_2H_5)_2$. Farblose, bei 213,5° siedende Flüssigkeit von 0,939 spez. Gew. bei 18°.

Für seine Untersuchung sind einerseits Siedepunkt und spez. Gew., andererseits das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid maßgebend.

Auch hier läßt sich ein Gehalt an Monoäthylanilin durch die beim Mischen mit Essigsäureanhydrid eintretende Temperaturerhöhung nachweisen.

Vaubel (Chem.-Ztg. 1893, 466) empfiehlt folgendes Verfahren. Nach Ermittlung des Anilingehaltes nach Reverdin und de la Harpe mit R-Salz (s. S. 906) werden 25 ccm des zu untersuchenden Öles mit 50 ccm Xylol gemischt und mit 25 ccm Essigsäureanhydrid von gleicher Temperatur versetzt. Beim Zusammenbringen des Öles mit dem Xylol findet eine Temperaturerniedrigung statt, die natürlich erst ausgeglichen sein muß, ehe der Zusatz des Anhydrids erfolgen kann. Von der genau beobachteten Temperaturerhöhung wird diejenige abgezogen, welche uns ein Gemisch von Diäthylanilin und Anilin (zusammen 25 ccm) liefern würde, das so viel Anilin enthält, als wir in dem betreffenden Öle gefunden haben. Z. B. bei 8 Proz. Anilin die Temperaturerhöhung, welche für $^{8}/_{4}$ = 2 Anilin und $^{92}/_{4}$ = 23 Diäthylanilin zu beobachten ist, nämlich 7,5° C. Der Rest der Temperaturerhöhung wird durch das Monoäthylanilin hervorgerufen. Durch Interpolieren ist aus der Tabelle leicht der Monoäthylanilingehalt zu bestimmen.

I.

Zusammengemischt			Zugefügt:			
Xylol ccm	Monoäthylanilin ccm	Diäthylanilin ccm	Essigsäureanhydrid ccm	Erwärmung °C.	Differenz	Differenz für je 4 Proz. Monoäthylanilin
50	25	0	25	68·3		
					3·1	3·1
50	24	1	25	65·2		
					2·5	2·5
50	23	2	25	62·7		
					3·1	3·1
50	22	3	25	59·6		
					2·9	2·9
50	21	4	25	56·7		
					2·5	2·5
50	20	5	25	54·2		
					2·7	2·7
50	19	6	25	51·5		
					2·7	2·7
50	18	7	25	48·8		
					7·5	7·5
50	15	10	25	41·3		
					14·4	2·9
50	10	15	25	26·9		
					14·5	2·9
50	5	20	25	12·4		
					3·0	3·0
50	4	21	25	9·4		
					3·1	3·1
50	3	22	25	6·3		
					3·0	3·0
50	2	23	25	3·3		
				steigt langsam auf	3·1	3·1
50	1	24	25	40·3		
					3·2	3·2
50	0	25	25	— 2·9		

II.

Zusammengemischt			Zugefügt:			
Xylol	Anilin	Diäthylanilin	Essigsäureanhydrid	Erwärmung	Differenz	Differenz für je 4 Proz. Anilin
ccm	ccm	ccm	ccm	°C.		
50	25	0	25	98·5		
50	24	1	25	94·8	3·7	3·7
50	20	5	25	86·5	8·3	2·1
50	15	10	25	67·0	19·5	3·9
50	10	15	25	44·6	22·4	4·5
50	5	20	25	21·8	22·8	4·6
50	4	21	25	17·0	4·8	4·8
50	3	22	25	12·5	4·5	4·5
50	2	23	25	7·5	5·0	5·0
50	1	24	25	2·4	5·1	5·1
50	0	25	25	— 2.9	5·3	5·3

Das Diäthylanilin dient zur Darstellung von Brillantgrün, von Äthylviolett u. s. w.

16. Diphenylamin $[(C_6H_5)_2NH]$.

Das Diphenylamin bildet in reinem Zustande farblose, blumenartig riechende Blätter vom Schmelzpunkt 54° und Siedepunkt 310°. Es ist eine sehr schwache Base, deren Salze schon durch Wasser zersetzt werden. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, gibt es ein bei 103° schmelzendes Acetylderivat. Salpetrige Säure führt es in ein Nitrosamin über. Rauchende Salpetersäure bewirkt unter heftiger Einwirkung die Bildung von Hexanitrodiphenylamin. Mit Oxalsäure oder Chlorkohlenstoff erhitzt, bildet es einen prachtvoll blauen Farbstoff (Diphenylaminblau). Salpetersäurehaltige Schwefelsäure färbt es ebenfalls prachtvoll blau.

In der Technik dient es einerseits zur Darstellung des Diphenylaminblaus, des Helvetiablaus, andererseits von orangegelben Azofarben, sowie des Hexanitrodiphenylamins.

Das Diphenylamin des Handels soll ziemlich farblos, nicht schmierig sein, keinen unangenehmen Geruch besitzen, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich an der Luft nicht schnell bräunen. Es darf, pulverisiert mit Chlorkalklösung geschüttelt, nicht violett werden (Anilin). Es wird durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Anilin auf 230° unter Druck dargestellt.

17. Methyldiphenylamin $[(C_6H_5)_2N \cdot CH_3]$.

Bei 282° siedende dickliche Flüssigkeit von schwachem Basencharakter. Seine Salze werden sehr leicht durch Wasser zerlegt. Durch

Salpeterschwefelsäure wird es violett gefärbt. Oxalsäure und Chlorkohlenstoff führen es ebenso wie das Diphenylamin in blaue Farbstoffe über. Das Methyldiphenylamin wird durch Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Methylalkohol in geschlossenen Gefäßen auf 250 bis 300° dargestellt.

18. Naphthylamine $[C_{10}H_7 . NH_2]$.

I. α-Naphthylamin. Bildet im reinen Zustande farblose, bei 50° schmelzende Blättchen von sehr unangenehmem Geruch. Es sublimiert leicht und siedet bei 300°. In Wasser ist es schwierig, in Alkohol und Äther leicht löslich. An der Luft bräunt es sich, jedoch im reinen Zustand weniger als im unreinen. Als ziemlich starke Base verbindet es sich mit Säuren zu gut krystallisierbaren Salzen. Letztere sind weit schwieriger löslich als die den Basen der Benzolreihe zugehörigen. Mit Eisessig behandelt, gibt es ein bei 159° schmelzendes Acetylderivat.

Technisches α-Naphthylamin bildet fast farblose, höchstens an der Oberfläche bräunlich gefärbte Kuchen.

Es soll annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich in warmer, verdünnter Salzsäure ohne Hinterlassung öliger Schmieren ziemlich klar lösen.

Die Lösung von salzsaurem α-Naphthylamin gibt mit Eisenchlorid und andern Oxydationsmitteln einen violetten Niederschlag.

Salpetrige Säure und deren Salze bewirken in nicht zu saurer Lösung einen braunroten Niederschlag von Amidoazonaphthalin. Ist die Lösung sehr sauer, so bildet sich nur farbloses Diazonaphthalin.

Das α-Naphthylamin wird aus dem Naphthalin in analoger Weise gewonnen, wie das Anilin aus dem Benzol.

II. β-Naphthylamin unterscheidet sich von dem Vorherigen durch den weit höheren Schmelzpunkt sowie durch das Fehlen des unangenehmen Geruches. Es bildet im reinen Zustande bei 112° schmelzende, farb- und geruchlose Blättchen, welche leicht sublimieren, bei 294° sieden, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther lösen. Es bräunt sich an der Luft nicht. Mit Essigsäure gibt es ein bei 132° schmelzendes Acetylderivat. Seine Salze sind gut krystallisierbar, ebenfalls schwer löslich. In ihrer Lösung erzeugen Oxydationsmittel keine charakteristische Farbenreaktion. Salpetrige Säure gibt darin einen ziegelroten Niederschlag von β-Amidoazonaphthalin, in sehr sauren Lösungen entsteht gleichfalls nur die Diazoverbindung.

Das technisch dargestellte Produkt bildet gewöhnlich harte, zusammengeschmolzene Massen. Es soll nicht nach α-Naphthylamin riechen, annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich möglichst voll-

ständig in verdünnter Salzsäure lösen. Als Verunreinigungen kommen Naphthol und Dinaphthylamin vor, welche sich beide durch die Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure verraten.

Das β-Naphthylamin wird durch Erhitzen von β-Naphthol mit Ammoniak, oder von Naphtholnatrium mit Salmiak auf über 200° dargestellt.

Äthyl-α-Naphthylamin. Die Base ist an der Luft stahlblau im auffallenden Licht, im durchfallenden bräunlichrot. (Bamberger und Helwig, Berl. Ber. **1889** [**22**], 1311).

Spez. Gewicht 1,073 bei 18° (Vaubel, Chem.-Ztg. **1903**, 278).

Siedeverhältnisse:

bis 292°	10,0 ccm	bei 745 mm Barometerstand.
- 302	9,5 -	
- 304	9,5 -	
- 306	3,0 -	
- 308	7,0 -	
- 310	21,0 -	
- 314	7,0 -	
- 316	9,0 -	
- 318	6,0 -	
- 320	5,0 -	
- 323	10,0 -	
Rest	3,0 -	
	100,0 ccm	

β-Äthylnaphthylamin stellt frisch destilliert ein wasserhelles, zähflüssiges Liquidum dar, das sich an der Luft bald oberflächlich bräunt (Bamberger und Müller, Berl. Ber. **1889**, [**22**], S. 1297.

Erstarrt nicht im Kältegemisch; siedet unzersetzt bei 315—316°. Siedepunkt 305° bei 716 mm, 191° bei 25 mm (Bamberger und Müller, Berl. Ber. **22**, 1297). Spez. Gew. 1,062 bei 18° (Vaubel, Chem.-Ztg. **1903**, 278).

Siedeverhältnisse (Vaubel, Chem.-Ztg. **1903**, 278):

bis 322°	12 ccm	bei 745 mm Barometerstand.
- 324	4 -	
- 328	14 -	
- 330	8 -	
- 334	8 -	
- 336	50 -	
Rest	4 -	
	100 ccm	

Zur Gehaltsbestimmung der beiden Äthylnaphthylamine empfiehlt Vaubel (Chem.-Ztg. 1903, 278) die Bromierungsmethode. Diese Körper bezw. ihre Sulfosäuren finden eine vermehrte Verwendung bei der Herstellung von Farbstoffen.

19. Naphthylphenylamin [$C_{10}H_7NHC_6H_5$].

Die α-Verbindung, welche durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit α-Naphthylamin oder von α-Naphthol mit Anilin oder Anilinchlorhydrat entsteht, findet gegenwärtig zur Darstellung des Viktoriablaus u. a. Verwendung.

Die reine Verbindung schmilzt bei 62° und siedet bei 335° unter einem Druck von 258 mm; 226° bei 15 mm. Sie ist eine sehr schwache Base.

Das Handelsprodukt bildet meist schwach bräunlich gefärbte Kuchen. Über seine Brauchbarkeit entscheidet der Schmelzpunkt und das äußere Ansehen.

Phenyl-β-Naphthylamin entsteht beim Erhitzen von β-Naphthol mit salzsaurem Anilin oder von β-Naphthol mit Anilin und Chlorzinkammoniak, schmilzt bei 107,5—108° und siedet bei 395—395,5°.

20. Phenylendiamine [$C_6H_4(NH_2)_2$].

I. Metaphenylendiamin.

Diese Base schmilzt bei 63°, siedet bei 287° und ist in Wasser leicht löslich. Das m-Phenylendiamin wird durch Reduktion des Dinitrobenzols dargestellt, kommt aber meistens direkt in Lösung zur Verwendung. Hie und da kommt das zweisäurige Chlorhydrat in den Handel, läßt aber meistens mit Bezug auf Reinheit viel zu wünschen übrig. Dasselbe soll nicht zu dunkel gefärbt und seine wäßrige Lösung möglichst klar sein. Metaphenylendiamin findet zur Darstellung des „Bismarckbraun", des „Chrysoidin" und anderer Farbstoffe Verwendung.

Das zu demselben Zweck benutzte m-Toluylendiamin (aus Binitrotoluol dargestellt) wird ebenfalls meistens als wäßrige Lösung direkt weiter verarbeitet.

II. Paraphenylendiamin.

Schmelzpunkt 147°, Siedepunkt 267°, wird durch Reduktion des Paranitranilins, sowie des Amidoazobenzols dargestellt. Das Paraphenylendiamin findet gegenwärtig zur Darstellung wasserlöslicher Induline Verwendung und kommt als freie Base in den Handel. Es bildet meistens dunkelbraune bis schwarze Krystallkuchen. Wenn das Produkt

auch oberflächlich stets gefärbt ist, so kann man doch verlangen, daß die Stücke auf frischem Bruch eine möglichst helle Färbung zeigen, sich vollständig in heißer verdünnter Salzsäure lösen und der Körper annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeige.

Zur Unterscheidung der Chlorhydrate von Meta- und Paraphenylendiamin setzt man nach L. Cunasse (Ann. chim. appl. 4, 156) zu einer wäßrigen Lösung von m-Phenylendiaminchlorhydrat einige Tropfen einer durch Essigsäure angesäuerten 1-proz. Lösung von Acetaldehyd in 50-proz. Alkohol, erwärmt und läßt wieder erkalten. Es entsteht eine prachtvolle Gelbfärbung mit starker, grüner Fluoreszenz. Das Chlorhydrat des p-Phenylendiamins gibt ein Orangerot ohne Fluoreszenz.

21. **Benzidin** $[C_{12}H_8(NH_2)_2]$, **o-Tolidin** $[C_{14}H_{12}(NH_2)_2]$ und **Dianisidin** $[C_{12}H_6(OCH_3)_2(NH_2)_2]$.

Diese Paradiamidoderivate finden gegenwärtig zur Darstellung baumwollfärbender Azofarbstoffe eine ausgedehnte Verwendung.

Das Benzidin stellt im freien Zustande farblose, bei 122° schmelzende Blättchen dar; Tolidin schmilzt bei 128°.

Beide bilden schwer lösliche schwefelsaure Salze, welche (früher meistens in Form einer Paste) das Handelsprodukt darstellten. (Jetzt werden in der Regel die durch Vakuumdestillation gereinigten Basen fabriziert.) Für die quantitative Bestimmung des Reingehalts dieser Produkte ist die Titration mit Natriumnitritlösung maßgebend (siehe den Artikel: Natriumnitrit).

Die Titration muß in ziemlich stark saurer Lösung geschehen, und nach dem Zusatz von Nitritlösung darf die Tüpfelprobe nicht zu schnell vorgenommen werden, da die Umwandlung der festen Sulfate in den Diazokörper nicht besonders rasch vor sich geht.

Für die Beurteilung der **Basen** ist außerdem das Aussehen, der Schmelzpunkt, die vollständige Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, sowie ein etwaiger Aschengehalt (Zinkgehalt) zu berücksichtigen.

Benzidinbase soll nicht unter 125° (W. Vaubel, Zsch. analyt. Chem. **85**, 163), Tolidinbase nicht unter 120° schmelzen.

Da diese Substanzen oft durch andere Basen verunreinigt sind, welche durch das Nitrit mittitriert werden, so gibt die Bestimmung mit Nitrit in solchen Fällen kein brauchbares Resultat. Zur Ermittlung dieser verunreinigenden Basen wird die salzsaure Lösung von Benzidin und Tolidin mit Schwefelsäure oder einem wasserlöslichen Sulfat versetzt, wodurch beide Basen als Sulfat gefällt werden, und im Filtrat die verunreinigenden Basen mittels Nitrit bestimmt. (Diese Methode

gibt nur annähernde Werte, denn die Löslichkeit des Benzidin- bezw. Tolidinsulfats in Wasser wird durch Zusatz von Salzsäure bedeutend erhöht.)

Eine neue Methode zur Bestimmung des Benzidins und Tolidins gründet sich auf das Verhalten neutraler, wäßriger Lösungen der Chlorhydrate dieser Basen zu Jodlösung; es bilden sich Monojodderivate (Dr. Armand Roesler und Dr. Boris Glasmann, Chem.-Ztg. **1908**, 986). Das Ende der Reaktion (Jodüberschuß) wird mittels Stärkepapier oder Stärkelösung (Tüpfelprobe) erkannt.

Ca. 5 g der Base werden mit 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und Wasser in der Wärme gelöst und nach dem Erkalten auf 500 ccm verdünnt. Je 25 ccm dieser Lösung werden in ein 1 l fassendes Becherglas gebracht und genau mit einer Natriumbikarbonatlösung bis zur beginnenden Fällung neutralisiert. Den entstehenden Niederschlag löst man in einigen Tropfen stark verdünnter Salzsäure wieder auf (da Monojodbenzidin und Monojodtolidin durch Säuren unter Abspaltung von Jod zersetzt werden, muß die Lösung neutral sein). Die so vorbereitete Lösung wird mit Wasser auf 500 ccm verdünnt und nun unter stetigem Umrühren mit $^1/_{30}$ N.-Jodlösung titriert. Das Jodderivat fällt als dunkelblauer Niederschlag aus. Durch Tüpfeln mit einer frisch bereiteten Stärkelösung auf einer Milchglasplatte (oder mit Stärkepapier) wird das Ende der Reaktion erkannt. Der Titer der Jodlösung wird nach der Jodatmethode oder mit reiner, dreimal aus Benzol umkrystallisierter Benzidin- oder Tolidinbase eingestellt.

254 Gewichtsteile Jod zeigen 184 Gewichtsteile Benzidin und 211,6 Gewichtsteile Tolidin an[1]).

$$C_{12}H_{12}N_2 + J_2 = C_{12}H_{11}JN_2 + HJ$$
$$C_{14}H_{16}N_2 + J_2 = C_{14}H_{15}JN_2 + HJ.$$

Als Azophorblau D kommt das o-Dianisidin in Form seiner Diazoverbindung gemischt mit schwefelsaurer Tonerde in den Handel. Zu dessen Untersuchung müssen Probefärbungen oder Druckproben ausgeführt werden.

Benzidin, Tolidin und Dianisidin werden durch Reduktion von Nitrobenzol, bezw. Orthonitrotoluol und Orthonitroanisol mit Zinkstaub und Alkalilauge, Lösen der entstandenen Hydrazoverbindung in Salzsäure (Umlagerung) und Fällen der Basen mit Schwefelsäure als Sulfate etc. dargestellt.

---

[1]) S. Zsch. f. Farben- u. Text.-Chem. **1904**, 115 (Vaubel hat keine brauchbaren Resultate erhalten). Die im Laboratorium des Verfassers ausgeführten Versuche decken sich mit den Erfahrungen Vaubels.

22. Nitraniline [$C_6H_4 . NO_2 . NH_2$].

Die Meta- und die Paraverbindung kommen gegenwärtig in den Handel und finden zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung.

I. m-Nitranilin entsteht durch partielle Reduktion des Binitrobenzols. Gelbe, flache, bei 114° schmelzende Nadeln, siedet bei 285° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

II. p-Nitranilin. Gelbe Prismen mit violettem Flächenschimmer. Schmelzpunkt 147°. Das p-Nitranilin entsteht durch Nitrieren des Acetanilids und Abspaltung der Acetylgruppe durch Säuren oder Alkalien.

Beim Eintragen von Anilinnitrat in kalte konzentrierte Schwefelsäure entstehen ungefähr gleiche Mengen der Meta- und Paraverbindung.

Beide Nitraniline lösen sich ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwierig in kaltem. In Säuren sind sie leicht löslich.

Der Reingehalt der Handelsprodukte läßt sich mittels der Nitrittitriermethode (siehe Natriumnitrit) bestimmen, doch sind hierbei für jedes Molekül der Base mindestens 4 Äquivalente Salzsäure oder Schwefelsäure zuzusetzen.

E. Blondel (Rev. Gén. mat. color. **1904**, 65; Chem.-Ztg. Rep. **1904**, 85; s. Färbetafel Nr. 7 vom 1. April 1904 (Rev. Gén. mat. color.)) empfiehlt die Färbemethode zur Prüfung der Reinheit des p-Nitranilins; sie läßt noch $1^1/_2$ Proz. o-Nitralinin darin mit Leichtigkeit an dem Unterschied der Nuance erkennen. Man diazotiert die zu prüfende Base vergleichend mit einem p-Nitranilin von bester Reinheit und nimmt mit β-Naphthol präparierte Baumwolle durch die Diazolösung, spült, trocknet und vergleicht die Färbungen. Hierbei ist besonders darauf zu achten, daß die Basen vollständig diazotiert werden.

Zum Nachweis von m-Nitranilin im p-Nitranilin behandelt man nach Liebmann (J. Soc. Chem. Ind. **16**, 294—296) 0,25 g p-Nitranilin in einem Ventilgefäß mit Salzsäure und Zinkstaub, bis die Lösung farblos geworden ist, filtriert und verdünnt auf 250 ccm. Wenn man 10 ccm dieser Lösung auf 50 ccm verdünnt und mit 1—2 Tropfen einer verdünnten Lösung von Natriumnitrit versetzt, so entsteht nur eine schwache Gelbfärbung. Enthält aber das p-Nitranilin etwas m-Nitranilin, so tritt infolge der Bildung von Bismarckbraun Bräunung der Lösung ein.

In Form seiner Diazo- (bezw. Isodiazo-) Verbindung bildet das p-Nitranilin den wirksamen Bestandteil mehrerer Handelsprodukte, welche zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser (Paranitranilinrot oder Nitrosaminrot) und zur Nachbehandlung (für die sogen. Nitrol- und Nitrazolfarben) in der Färberei und teilweise auch in der Druckerei gebraucht werden.

Azophorrot, ein gelbliches Pulver, ist saures Paranitrodiazobenzolsulfat, das durch Zusatz von entwässerter schwefelsaurer Tonerde in feste Form übergeführt ist.

Paranitrodiazobenzolrot stellt wahrscheinlich das *a*-naphthalinsulfosaure Salz des Paranitrodiazobenzols dar und im Nitrosaminrot, einer 25-proz. hellbraunen Paste, liegt das Natriumsalz des Paranitroisodiazobenzols (des Nitrosamins) vor. Die Wertbestimmung dieser Produkte geschieht durch Vornahme von Druck oder Färbeproben.

23. Phenol (Karbolsäure) [$C_6H_5 . OH$].

Ganz reines Phenol bildet eine farblose, bei 42° schmelzende Krystallmasse. Ganz geringe Verunreinigungen, z. B. eine Spur Wasser, drücken den Schmelzpunkt des Körpers bedeutend herunter. Das Phenol hat einen eigentümlich scharfen Geruch, siedet bei 181,5°, hat ein spez. Gewicht von 1,066 und löst sich in etwa 15 Teilen Wasser. Phenol vermag ebenfalls Wasser aufzunehmen und verliert dadurch schließlich die Eigenschaft zu krystallisieren. Wäßrige Phenollösungen färben sich mit Eisenchlorid violett und geben mit Bromwasser einen gelblich-weißen Niederschlag von Tribromphenol. Durch Salpetersäure wird das Phenol je nach dem Grade der Konzentration in Mono-, Di- oder Trinitrophenol übergeführt. Mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhitzt, bildet es einen roten Farbstoff (Rosolsäure).

Ausführliches über die Prüfung und Bestimmung des Phenols Bd. II, S. 772 ff. Vergl. ferner „Über ein neues Reagens auf Phenolverbindungen“ von G. Candussio (Chem.-Ztg. **1900**, 299).

Das Phenol dient in der Farbentechnik zur Herstellung der Pikrinsäure, der Rosolsäure, der Anisol- und einiger anderer Azofarbstoffe.

In der Technik kommt gewöhnlich die sogen. „weiße krystallisierte Karbolsäure“ zur Verwendung. Diese schmilzt etwa gegen 30° und siedet zwischen 183 und 186°. (Siehe auch I, 772.)

24. Kresole [$C_7H_7 . OH$].

Es existieren drei isomere Kresole:

I. Orthokresol. Farblose, bei 30° schmelzende Krystallmasse. Siedepunkt 190,8°. Bildet bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat Salizylsäure.

II. Metakresol. Farblose, bei 202,8° siedende Flüssigkeit. Geht in der Kalischmelze in Metaoxybenzoësäure über.

III. Parakresol. Farblose Prismen vom Schmelzpunkt 36°; Siedepunkt 201,8°. In Wasser schwer löslich, gibt mit Eisenchlorid

eine blaue Färbung. Schmelzendes Kali verwandelt es in Paraoxybenzoësäure.

Das aus dem Steinkohlenteer gewonnene Kresol ist hauptsächlich ein Gemenge von Ortho- und Parakresol und enthält meistens noch höhere Homologen.

Über seine Prüfung vergl. Bd. II, S. 778.

25. Naphthole $[C_{10}H_7 . OH]$.

α- und β-Naphthol finden eine ausgedehnte technische Verwendung. Namentlich ist das β-Naphthol durch die Entdeckung der Azofarbstoffe zu einem außerordentlich wichtigen Material für die Farbenindustrie geworden.

I. α-Naphthol. Bildet farblose, bei 94° schmelzende Nadeln. In kaltem Wasser ist es wenig, in heißem etwas leichter, in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich. Kaustische Alkalien lösen es leicht und bilden damit krystallinische Phenolate, aus denen das Naphthol jedoch schon durch Kohlensäure oder Salmiak gefällt wird.

Das α-Naphthol läßt sich bei 278—280° unter geringer Zersetzung destillieren. Das technische Produkt stellt geschmolzene krystallinische Massen dar, deren Schmelzpunkt gewöhnlich etwas niedriger ist, als oben angegeben, und die nicht frei von β-Naphthol sind.

Für die Untersuchung gilt im allgemeinen das unten beim β-Naphthol Gesagte. (S. auch oben S. 839.)

Es findet hauptsächlich für die Herstellung des Binitronaphthols und dessen Sulfosäuren und zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung.

II. β-Naphthol. Bildet im reinen Zustande farblose, bei 128° schmelzende Blättchen. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 285 bis 290° und sublimiert schon bei viel niedrigerer Temperatur. Es löst sich schwer in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Äther. Gegen Alkalien verhält es sich dem α-Naphthol analog.

Das technische Produkt bildet meistens fast farblose, geschmolzene Massen von blättrig-krystallinischer Textur und ist in der Regel von großer Reinheit.

Vor allem ist bei seiner Untersuchung auf den Schmelzpunkt, sowie auf das äußere Ansehen Rücksicht zu nehmen. Es soll möglichst farblos sein und sich an der Luft nicht bräunen. Außerdem soll es sich bis auf einen sehr geringen Rückstand in verdünnter Alkalilauge zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit lösen. S. oben S. 839.

Auch ist auf einen Wassergehalt Rücksicht zu nehmen, der sich am leichtesten durch beginnende Destillation einer größeren Menge quantitativ feststellen läßt.

Zur Unterscheidung von α- und β-Naphthol benutzt E. Leger (Bull. soc. chim. Paris **17**, 546) Natriumhypobromit. Man bereitet sich eine kalt gesättigte wäßrige Lösung des zu untersuchenden Körpers, indem man ihn in einem Mörser mit Wasser zerreibt und die Emulsion nach einigem Stehen filtriert. Die Hypobromitlösung wird aus 30 ccm Natronlauge von 36° Bé. mit 100 ccm Wasser und 5 ccm Brom bereitet. 10 ccm der wäßrigen Naphthollösung werden mit einigen Tropfen Hypobromit versetzt. In α-Naphthollösung entsteht eine schmutzig violette Fällung (die Reaktion ist sehr empfindlich); in β-Naphthollösung nimmt man eine gelbe Färbung wahr, die nach und nach grünlich wird und wieder ins Gelbliche übergeht; in verdünnteren β-Naphthollösungen verschwindet die gelbe Farbe bald beim Schütteln (ist weniger empfindlich als die α-Naphtholreaktion).

Versetzt man die gesättigte wäßrige Lösung beider Naphthole mit dem gleichen Volumen Wasser und 2 Tropfen Hypobromit und schüttelt, so tritt die β-Naphtholreaktion nicht auf, wohl aber die α-Naphtholfärbung.

Auf diese Art läßt sich leicht 1 Proz. α-Naphthol in β-Naphthol nachweisen. Die Lösungen müssen jeweils frisch bereitet werden.

Nach Liebmann (Journ. Soc. Chem. Ind. **16**, 294) verfährt man zum Nachweis geringer Mengen von α-Naphthol in β-Naphthol folgendermaßen.

Man löst 0,144 g in einem graduierten Zylinder in 5 ccm reinem Alkohol und gibt 15 ccm Toluol zu; 0,14 g p-Nitranilin werden in 9 ccm verdünntem H Cl gelöst, in einer Kältemischung gekühlt, mit 1 ccm Normalnitritlösung diazotiert und zur Naphthollösung gegossen. Man schüttelt, gibt etwas Wasser zu, scheidet die beiden Schichten im Scheidetrichter, schüttelt die Toluollösung mit 5 ccm Natronlauge und vergleicht die Färbung mit der Farbe von Lösungen, die auf gleichem Wege aus β-Naphthol mit bekanntem Gehalt an α-Naphthol dargestellt worden sind. Die Lösungen verändern ihre Farbe beim Aufbewahren, müssen also jedesmal frisch bereitet werden. Es gelingt, auf diesem Wege Gehalte an α-Naphthol bis herab zu 0,01 g zu bestimmen.

Zur Unterscheidung von α- und β-Naphthol wird nach G. Jorissen (Chem.-Ztg. **1902**, Rep. 215 (Nr. 23), Ann. chim. anal. appliq. **1902**, **7**, 217) eine Probe des zu prüfenden Naphthols in einem Reagensglase mit 2 ccm einer Jodjodkaliumlösung (von der Konzentration des allgemein verwendeten Alkaloidreagens) und einem Überschuß einer wäßrigen Natronlauge versetzt. β-Naphthol gibt hierbei eine nicht gefärbte, klare Flüssigkeit, während α-Naphthol eine stark violette, trübe Flüssigkeit liefert. Enthält das β-Naphthol α-Naphthol, so erhält man nach Zusatz des genannten Reagens eine schwächer oder stärker violett gefärbte Flüssigkeit.

Die acidimetrische Bestimmung von α- und β-Naphthol nach F. W. Küster (Berl. Ber. 27, 1101) beruht auf der Bildung schwer löslicher Pikrinsäureverbindungen.

Digeriert man eines der Naphthole mit einer gemessenen Menge einer bei Zimmertemperatur nahezu gesättigten, wäßrigen Pikrinsäurelösung auf dem Wasserbade, so verschwindet allmählich die fragliche Substanz und an ihrer Stelle scheidet sich fast immer so gut wie quantitativ die äquivalente Menge der molekularen Pikrinsäureverbindung ab. Durch Titration mit $^1/_{10}$ normalem Barytwasser und Phenolphtalein (oder Lackmoid) als Indikator läßt sich die Menge der Pikrinsäure in der ursprünglich angewandten wäßrigen Lösung, wie auch in einem aliquoten Teile des Filtrates vom Pikrat und aus den gefundenen Werten die Pikrinsäure, welche in den Niederschlag übergegangen ist, bestimmen. Eine einfache Multiplikation mit dem fraglichen Äquivalenzfaktor gibt dann die gefundene Menge Naphthol.

Da das Digerieren auf dem Wasserbade in hermetisch verschlossenen Gefäßen vorgenommen werden muß, kann man auf folgende Art operieren.

Die zu untersuchende Substanz kommt mit der abgemessenen Pikrinsäurelösung von bekanntem Gehalt in eine Kochflasche, die so groß zu wählen ist, daß sie bis zum Halse angefüllt wird. Bei der Bemessung der Pikrinsäurelösung ist zu beachten, daß die für die Zimmertemperatur gesättigte Lösung etwa $^1/_{90}$ normal ist und daß nach vollendeter Umsetzung noch ein genügender Überschuß von Pikrinsäure in Lösung verbleiben muß, da nur in diesem Falle die Bildung der Molekularverbindung quantitativ erfolgt. Die Flasche muß genügend stark sein, so daß sie ohne Gefahr leer gepumpt werden kann. Sie wird mit einem guten Kautschukpfropfen geschlossen, durch dessen Durchbohrung eine etwa 7 cm lange Röhre geht, die ohne große Mühe verschoben werden kann und am anderen Ende zugeschmolzen ist. Etwa $1^1/_2$ cm oberhalb dieses Endes ist ein kleines seitliches Loch eingeblasen, so daß die Flasche durch dieses hindurch ausgepumpt werden kann, wenn die Röhre tief genug eingeschoben ist. Nach vollendetem Evakuieren zieht man, während die Pumpe noch wirkt, die Röhre so weit empor, daß das zugeschmolzene Ende mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, wodurch die Kommunikation des Flascheninnern mit der Umgebung unterbrochen wird. Paßt alles gut und hat man Stopfen und Röhre beim Einsetzen schwach angefeuchtet, so hält die Flasche die Leere tagelang unverändert.

Ist die Umsetzung vollendet, so läßt man abkühlen und am besten noch über Nacht stehen. Vor dem Öffnen der Flasche läßt man durch Hinunterschieben der Röhre Luft eindringen.

(Da Pikrinsäure-β-Naphthol in Wasser löslich ist, muß man bei Berechnung der Resultate berücksichtigen, daß aus je 100 ccm Pikrin-

säurelösung durchschnittlich zirka 0,0075 g β-Naphthol nicht zur Ausscheidung gelangen.)

Diese Methode ist auch für die Bestimmung von Naphthalin und anderer Kohlenwasserstoffe geeignet.

Zur Titration des β-Naphthols kann auch das jodometrische Verfahren von J. Messinger und G. Vortmann (Ber. **23**, 2754; siehe Bd. II S. 777) befolgt werden. Da der Wirkungswert des Jods gegen β-Naphthol- mit der Konzentration der Naphthollösung wechselt, so ist die von F. W. Küster (Ber. **27**, 1905) aufgestellte Korrektionstabelle anzuwenden, mit Hilfe deren man richtige Zahlen erhält.

Das β-Naphthol wird in großer Menge für die Herstellung roter und orangegelber Azofarbstoffe verwandt.

Die Naphthole werden durch Schmelzen der korrespondierenden Naphthalinsulfosäuren mit Natronhydrat dargestellt.

Die beiden Naphthole bilden eine Reihe von Sulfosäuren, von denen verschiedene zum Zwecke der Farbstoffabrikation dargestellt werden. Einzelne finden sich auch im Handel.

(Über die Untersuchung von Naphtholsulfosäuren siehe S. 923.)

26. Resorcin $[C_6H_4(OH)_2]$.

Das reine Resorcin bildet farblose durchsichtige rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 110°. Es destilliert unter partieller Zersetzung bei 271°, löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich schwierig in heißem Benzol. Seine wäßrige Lösung besitzt einen süßlichen Geschmack und wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid bis gegen 200°, so löst sich die Schmelze in schwacher Alkalilauge oder Ammoniak mit prachtvoll grüner Fluoreszenz (Fluoresceïn).

Das Resorcin des Handels ist gegenwärtig ziemlich rein. Bildet es eine wenig gefärbte, trockene Krystallmasse, welche sich an der Luft nicht bräunt, so ist dies die beste Garantie für seine Reinheit. Es soll außerdem den richtigen Schmelzpunkt zeigen, sich in Wasser klar mit nur geringes Färbung lösen und nicht, oder doch nur schwach, nach Phenol riechen. Ein Wassergehalt ist durch Trocknen einer zerriebenen Probe über Schwefelsäure festzustellen. Es dient in der Farbentechnik hauptsächlich zur Darstellung der Eosinfarbstoffe, von Metamidophenolderivaten, hin und wieder auch von Azofarbstoffen.

Das Resorcin entsteht durch Schmelzen der verschiedenen Benzoldisulfosäuren mit Natronhydrat. Es wird nach dem Ansäuern der Schmelze mit Äther oder Amylalkohol ausgeschüttelt und durch Destillation im Vakuum gereinigt.

27. Sulfanilsäure (p-Amidobenzolsulfosäure)

$[C_6H_4 . NH_2 . SO_3H]$.

Die Sulfanilsäure bildet das Zwischenprodukt bei der Darstellung verschiedener Azofarbstoffe, so namentlich des Naphtholorange und Diphenylaminorange etc.; sie wird zur Herstellung der Paraphenylhydrazinsulfosäure verwendet.

Sie bildet im reinen Zustande farblose, wasserhaltige Krystalle, welche über 100° verwittern und wasserfrei werden. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heißem verhältnismäßig leicht löslich. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche, gut krystallisierende Salze, welche durch Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt werden. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert sie Chinon.

Da die Sulfanilsäure eine ziemlich starke Säure ist, so läßt sich ihr Gehalt alkalimetrisch bestimmen. Dabei ist die häufig vorkommende Verunreinigung mit freier Schwefelsäure zu berücksichtigen. Man kann diese für die Titration dadurch unschädlich machen, daß man die abgewogene Substanz mit Chlorbaryumlösung befeuchtet und auf dem Wasserbade die in Freiheit gesetzte Salzsäure verjagt. Man löst alsdann in einem gemessenen Volumen von überschüssiger Normallauge auf und titriert mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurück. 1 ccm verbrauchter Normallauge entspricht 0,173 g Sulfanilsäure.

Zuverlässiger ist es, die Sulfanilsäure durch Natriumnitrit (siehe: Natriumnitrit) zu titrieren.

Dabei ist ein etwaiger Gehalt an Anilin zu berücksichtigen und vorher, nach dem Übersättigen mit Alkali, durch Wasserdampf abzutreiben.

Die Bestimmung der Parasulfanilsäure nach Dr. K. Brenzinger (Zsch. f. angew. Chem. 1896, 131) gründet sich auf die sehr leichte und glatte Abspaltbarkeit der Sulfogruppe mittels Brom. Diese Methode eignet sich zur Bestimmung der Sulfanilsäure allein und zur Bestimmung in Gemischen neben Metanilsäure.

Bestimmung reiner Parasulfanilsäure. $^1/_{10}$ Mol. (17,3 g) wasserfreie Sulfanilsäure wird im Liter gelöst. Ist die Lösung alkalisch, so säuert man schwach mit Salzsäure an. 100 ccm dieser Lösung werden so lange mit gesättigtem Bromwasser versetzt, bis durch Jodkaliumstärkepapier ein Bromüberschuß angezeigt wird, der mindestens 15 bis 20 Minuten halten soll. Nach 20 Minuten wird mit reiner Sodalösung schwach alkalisch gemacht; man entfernt auf diese Weise einen Bromüberschuß und erhält auch, namentlich bei unreinen Produkten, eine besser filtrierende Flüssigkeit. Kurzes Anwärmen der alkalischen Lösung erweist sich als zweckmäßig, ist aber nicht unbedingt notwendig. Im

Filtrat wird die Schwefelsäure in üblicher Weise bestimmt. Es darf jedoch, namentlich bei Anwesenheit von Metanilsäure, nur heiß gefällt, heiß filtriert und heiß ausgewaschen werden. Ein zwei- bis dreistündiges Stehen in der Wärme genügt völlig.

Bestimmung von Parasulfanilsäure in Gegenwart von Metanilsäure geschieht genau wie bei der Parasulfosäure selbst.

Enthält eine Substanz nur Para- und Metasäure, und sind keine anderen Verbindungen zugegen, auf welche Nitrit einwirken könnte, so ergibt die Diazotierung die Summe beider Säuren. Subtrahiert man hiervon den mit Brom für die Parasäure ermittelten Wert, so erhält man den genauen Gehalt an Metanilsäure. Die Sulfanilsäure kommt gegenwärtig in Form ihres schön krystallisierbaren Natriumsalzes in den Handel, das der Formel $C_6H_6NSO_3Na + 2H_2O$ (Mol. 231) entspricht.

Die Sulfanilsäure wird durch Erhitzen des Anilins mit der berechneten Schwefelsäuremenge auf 180° erhalten.

Die isomere Metaamidobenzolsulfosäure wird durch Reduktion der Nitrobenzolsulfosäure dargestellt und findet ebenfalls technische Verwendung. Sie unterscheidet sich von der oben beschriebenen Parasäure durch größere Löslichkeit. Brom wandelt sie in Tribomanilinsulfosäure um.

Der Gehalt des Rohproduktes wird ebenfals am besten durch die Nitrittitration festgestellt. (Siehe auch „Organische Präparate", S. 852.)

28. Naphthionsäure $[HSO_3C_{10}H_6NH_2]$.

Die Sulfosäure des α-Naphthylamins findet ebenfalls zur Darstellung von Azofarbstoffen starke Verwendung. Man stellt meistens das schön krystallisierte Natriumsalz dar. Da die Säure in Wasser fast unlöslich ist, kann man durch Ausfällen mit Salzsäure und Wägen des ausgewaschenen Niederschlags den Gehalt des rohen Natriumsalzes ziemlich genau bestimmen.

Sicherer ist aber auch hier die Titration mit Natriumnitrit, welche eventuell auch mit der ausgefällten Naphthionsäure vorgenommen werden kann und der Wägung vorzuziehen ist.

Unverändertes Naphthylamin verrät sich durch die Trübung, sowie durch den Geruch der alkalischen Lösung, sicherer beim Ausschütteln des letzteren mit Äther.

Man stellt die Naphthionsäure durch Erhitzen des α-Naphthylamins mit Schwefelsäure dar.

Das Natriumsalz der Naphthionsäure enthält 4 Moleküle Krystallwasser entsprechend der Formel: $C_{10}H_8NSO_3Na + 4H_2O$.

Für die Gehalts-Bestimmung von Naphthol- und Naphthylaminsulfosäuren macht Vaubel (Chem.-Ztg. 1893, 1265, 1897) folgende Vorschläge.

Die bisherigen Methoden beruhen teils auf der Diazotierbarkeit der NH_2-Gruppe, teils auf der Kombinationsfähigkeit der Naphtholsulfosäuren.

Die Gehaltsbestimmung der Naphtholsulfosäuren ist etwas umständlich und nicht allzu genau. Zur Ausführung derselben muß man erst eine Diazolösung von bestimmtem Gehalte darstellen, und zwar wendet man hierzu gewöhnlich Paratoluidin oder Xylidin an. Von dieser Diazolösung wird dann so viel zu der je nach Umständen mit Soda oder Ammoniak etc. versetzten Naphtholsulfosäurelösung zugefügt, bis keine kombinierbare Substanz mehr vorhanden ist. Die Prüfung geschieht in der Weise, daß von der mit Kochsalz (zur Ausfällung des Farbstoffes) versetzten Lösung eine kleine Probe mittels eines Glasstabes auf Filtrierpapier gebracht wird. An den Rand des auf dem Papier sich ausbreitenden Tropfens bringt man dann eine kleine Menge derselben oder einer anderen Diazolösung. Findet noch Farbstoffbildung statt, so muß weitere Diazolösung zugesetzt werden, bis der Endpunkt erreicht ist.

Die Methode liefert keine genauen Resultate, da durch das Ausfällen des Farbstoffes mit Kochsalz auch häufig noch kleinere oder größere Mengen der Naphtholsulfosäuren ausgefällt werden. Außerdem läßt sich der Gehalt von schwer kombinierbaren Säuren schlecht bestimmen, da hierbei meist sehr konzentrierte Lösungen angewendet werden müssen und trotzdem die Analyse längere Zeit in Anspruch nimmt.

Die folgende Methode gründet sich auf die Tatsache, daß Oxy- und Amidoverbindungen des Benzols, sowie des Naphthalins imstande sind, je nach Umständen ein oder mehrere Atome Brom aufzunehmen, und zwar in Ortho- und Parastellung zur Hydroxyl- oder Amidogruppe, falls sich nicht andere Einflüsse geltend machen. Diese Eigenschaften der Bromsubstituierung zeigen auch die Naphthol- und Naphthylaminsulfosäuren, sobald nicht die Sulfogruppe eine die Aufnahme verhindernde Stellung einnimmt.

Zur Ausführung der Bestimmung bedient man sich einer wäßrigen Lösung einer abgewogenen Menge der unreinen Sulfosäure, versetzt diese mit Bromkalium und einer genügenden Menge Schwefelsäure und läßt so viel einer Kaliumbichromatlösung von bestimmtem Gehalt zufließen, bis bleibende Bromreaktion erfolgt. Die Operation wird bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Die Sulfosäuren lassen sich nun hinsichtlich ihrer Aufnahmefähigkeit von Brom in drei Klassen einteilen:

1. Solche, welche meist nur ein Atom Brom aufnehmen und bei denen die Endreaktion deutlich erkannt werden kann;

2. solche, welche mehrere Atome Brom aufnehmen und bei denen die Endreaktion infolge der langsamer erfolgenden Aufnahme des zweiten und dritten Bromatoms nicht genügend leicht zu erkennen ist;

3. solche, welche unter oben erwähnten Umständen kein oder nur sehr wenig Brom aufnehmen.

Zur ersten Klasse gehören:

A. Folgende α- und β-Naphthylaminsulfosäuren:

	NH_2	SO_3H	SO_3H
a) α-Naphthylaminsulfosäure . . .	1	2	—
b) Naphthionsäure	1	4	—
c) Dahls Disulfosäure II	1	4	6
d) - - III	1	4	7
e) α-Naphthylamin-δ-disulfosäure . .	1	4	8
f) Amido-R-Säure	2	3	6
g) p-Monosulfosäure (2 Br)	2	5	—
	NH_2	NH_2	SO_3H
h) Naphthylendiaminmonosulfosäure .	1	6	4

B. Folgende α- und β-Naphtholsulfosäuren:

	OH	SO_3H	SO_3H	SO_3H
a) Nevile-Winthersche Säure .	1	4	—	—
b) α-Naphtholdisulfosäure . . .	1	4	8	—
c) Schäffersche Säure	2	6	—	—
d) F-Säure	2	7	—	—
e) R-Säure	2	3	6	—
f) β-Naphtholtrisulfosäure . . .	2	3	6	8

(Bei mehreren dieser Säuren, wie 1, 4, 8 und 2, 3, 6, 8 erfolgt die Bromaufnahme ziemlich langsam.)

Zur zweiten Klasse gehören:

A. Folgende α- und β-Naphthylaminsulfosäuren:

	NH_2	SO_3H	SO_3H
a) α-Naphthylaminsulfosäure (3 Br) . .	1	7	—
b) α-Naphthylaminmonosulfosäure S (2 Br)	1	8	—
c) α-Naphthylamin-β-disulfosäure (2 Br) .	1	3	7
d) α-Naphthylamindisulfosäure Kalle (2 Br)	1	2	7
e) Brönnersche Säure (3 Br)	2	6	—
f) β-Naphthylamin-δ-monosulfosäure I (3 Br)	2	7	—

B. Folgende Naphtholsulfosäure:

	OH	SO_3H	SO_3H
α-Naphtholmonosulfosäure S	1	8	—

Zur dritten Klasse gehören:

A. Folgende β-Naphthylaminsulfosäuren:

	NH_2	SO_3H	SO_3H
a) β-Naphthylamin-α-monosulfosäure .	2	8	—
b) Amido-G-säure	2	6	8

B. Die entsprechenden Naphtholsulfosäuren:

	OH	SO_3H	SO_3H
a) Croceïnsulfosäure	2	8	—
b) G-Säure	2	6	8

Läßt man auf diese letzteren 2.8- und 2.6.8-Derivate dagegen Brom in der Hitze einwirken, so ist die Bromaufnahme derart, daß diese Eigenschaft zur Gehaltsbestimmung auch dieser Säuren verwendet werden kann. Bei 65—75° nehmen dieselben glatt ein Atom Brom auf, ohne daß erhebliche, d. h. für die Analyse zu beachtende Mengen Brom entweichen. Die Temperatur soll nicht viel unter 65° C. herabgehen, da sonst die Endreaktion schwer erkennbar ist.

In Gemischen solcher Säuren mit den entsprechenden 2; 6 bezw. 2.3.6-Derivaten läßt sich jedoch die Bestimmung nicht derart vornehmen, daß man erst bei gewöhnlicher Temperatur die Schäffer- und R-Säuren bestimmt, dann nach Eintreten der Endreaktion erwärmt und nun den Gehalt an 2.8- und 2.6.8-Sulfosäure ermittelt, weil durch die anwesende G-Säure bezw. Croceïnsulfosäure die Erkennung der Endreaktion erschwert wird.

Man kann aber zur Untersuchung solcher Gemische den Gesamtgehalt an Sulfosäure durch Bromieren in der Hitze, den an R-Säure bezw. Schäffer-Säure durch Kombinieren mit Diazoverbindungen ermitteln.

29. Benzylchlorid [$C_6H_5 . CH_2Cl$].

Das Benzylchlorid bildet im reinen Zustande eine farblose, bei 176° siedende Flüssigkeit von scharfem, zu Tränen reizendem Geruch. Da das Chloratom des Benzylchlorids sich an dem Kohlenstoff der Methylgruppe befindet, so nähert sich dieses in seinem Charakter den Alkylchlorüren der Fettreihe und vermag sein Chlor leicht gegen andere Atomgruppen auszutauschen. Auf diesem Verhalten beruht seine Anwendung für die Darstellung von Benzylderivaten, vor allem der benzylierten Methylviolette.

Die Beschaffenheit des technischen Benzylchlorids hat sich im Laufe der Zeit erheblich gebessert. Man verlangt von demselben, daß es farblos ist, ein spez. Gewicht von 1,106—1,110 besitzt und zwischen

174 und 179° zu etwa 96 Proz. überdestilliert. Salzsäuredämpfe dürfen dabei nicht auftreten.

Das Benzylchlorid wird durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol dargestellt. Man leitet das gasförmige Chlor gewöhnlich so lange ein, bis das Produkt die durch die Theorie bedingte Gewichtszunahme erlitten hat.

30. Benzalchlorid (Benzylenchlorid) [$C_6H_5 . CHCl_2$].

Das reine Benzalchlorid bildet eine farblose, bei 206° siedende Flüssigkeit von scharfem Geruch. Technisches Benzalchlorid, welches zur Darstellung von Bittermandelöl, Benzoësäure und Zimtsäure dient, läßt bis jetzt an Reinheit sehr viel zu wünschen übrig. Man kann sich begnügen, wenn dasselbe annähernd den obigen Siedepunkt und einen seiner Formel nahe kommenden Chlorgehalt zeigt.

Es wird analog dem Benzylchlorid durch weitergehende Chlorierung des Toluols dargestellt.

31. Benzotrichlorid (Phenylchloroform) [$C_6H_5CCl_3$].

Im reinen Zustande eine farblose, bei 213—214° siedende Flüssigkeit. Das Benzotrichlorid hat vorübergehend eine Rolle in der Farbenchemie gespielt, weil es das erste Ausgangsmaterial zur Darstellung des Malachitgrüns bildete.

Von den technischen Produkten gilt dasselbe, was vom Benzyl- und Benzalchlorid gesagt wurde. Hauptsächlich ist es nicht frei von im Benzolkern chlorierten Prodrukten zu erhalten.

Die Darstellung des Benzotrichlorids ist der des Benzyl- und Benzalchlorids analog. Die Chlorierung wird hier noch länger fortgesetzt, als bei letzterem, und das Produkt schließlich im Vakuum rektifiziert.

32. Benzaldehyd (Bittermandelöl) [C_6H_5COH].

Der Benzaldehyd bildet im reinen Zustande eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,0504 spez. Gewicht und einem Siedepunkt von 180°, welche sich nicht mit Wasser, aber in jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther mischt. Er zeigt den allgemeinen Charakter der Aldehyde: An der Luft oxydiert er sich ziemlich schnell zur Benzoësäure, mit saurem schwefligsauren Natron verbindet er sich zu einer krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Verbindung. Durch Wasserstoff im status nascens wird er in Benzylalkohol übergeführt. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge liefert er Benzylalkohol und Benzoësäure.

Der Benzaldehyd wird gegenwärtig in großem Maßstabe für die Herstellung von grünen Farbstoffen fabriziert und kommt in ziemlicher Reinheit in den Handel. Für seine Untersuchung bietet die Bestimmung des Siedepunktes und des spez. Gewichts einen Anhalt; diese sind jedoch dafür keineswegs ausreichend. Vor allem werden diese Kriterien durch die stets sich bildende Benzoësäure beeinflußt. Um die Bildung dieser bei der Destillation zu verhindern, sollte man diese stets in einem Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff vornehmen.

Benzaldehyd soll farblos sein, ein spez. Gewicht von 1,052—1,055 besitzen und zwischen 176 und 180° im Wasserstoffstrom vollständig überdestillieren.

Mit konzentrierter Schwefelsäure muß er sich klar und ohne starke Bräunung mischen und in einer Lösung von Ammoniumbisulfit ohne Hinterlassung von Öltröpfchen löslich sein.

Zur Bestimmung allfällig vorhandener Benzoësäure werden 50 ccm des zu prüfenden Benzaldehydes mit 10 ccm N.-Natronlauge und Wasser und Phenolphtalein als Indikator geschüttelt und die unverbrauchten Laugenmengen mit Normalsäure zurücktitriert. 1 ccm Normallauge entspricht 0,122 g C_6H_5COOH.

Der Benzaldehyd wird durch Behandlung von Benzalchlorid mit kohlensaurem Kalk oder Natron und Wasser dargestellt. (Siehe auch Artikel „Organische Präparate“, S. 807.)

33. Benzoësäure [C_6H_5COOH].

Die Benzoësäure bildet im reinen Zustande farblose, dünne Nadeln und Blättchen von schwachem eigentümlichen Geruch. Sie schmilzt bei 120° und siedet bei 250°, sublimiert jedoch schon unterhalb der Temperatur des Wasserbades. Sie löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Ihre Salze sind meist in Wasser sehr leicht löslich. Aus einer neutralen Eisenchloridlösung fällen sie Eisenbenzoat in Form eines rötlichen Niederschlages.

Die Benzoësäure findet in der Farbenindustrie für die Darstellung des Anilinblaus, von Nitro- bezw. Amidobenzoësäure Verwendung.

Die Benzoësäure des Handels soll farblos und ohne Rückstand flüchtig sein, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich klar in verdünntem Ammoniak, in Benzol und Äther lösen.

Ein chlorhaltiges Produkt ist unbedingt zu verwerfen.

Da die Benzoësäure deutlich auf Lackmus reagiert, so läßt sie sich acidimetrisch mit Normalnatronlauge titrieren. Wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit empfiehlt es sich dabei, sie zuerst in einem Überschusse der Lauge zu lösen und dann mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurückzutitrieren.

Da in der käuflichen Benzoësäure manchmal Verunreinigungen vorkommen, welche sich der analytischen Untersuchung entziehen, auf den Blaubildungsprozeß aber häufig störend wirken, so ist schließlich ein diesbezüglicher Versuch über ihre Brauchbarkeit entscheidend (s. auch „Organische Präparate", S. 810).

34. Salizylsäure [$C_6H_4 . OH . COOH$].

Die Salizylsäure findet ziemlich starke Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Die reine Säure bildet farb- und geruchlose, bei 156° schmelzende Nadeln.

Sie löst sich wenig in kaltem (etwa 1 : 500 bei 15°) Wasser, leichter in siedendem Wasser (ca. 1 : 13). Ihre wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Die zu medizinischen Zwecken benutzte Salizylsäure ist nahezu chemisch rein.

Für die Farbenindustrie kommt meistens eine weniger reine Säure in den Handel. Diese soll möglichst weiß sein und nicht stark nach Phenol riechen.

Da die Salizylsäure sich bei der alkalimetrischen Titration wie eine einbasische Säure verhält (die zweibasischen Salze reagieren alkalisch), so kann ihr Gehalt durch diese bestimmt werden. Auf einen Aschengehalt ist ebenfalls Rücksicht zu nehmen.

Die Salizylsäure wird nach dem Kolbe-Schmittschen Verfahren durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium dargestellt (s. auch „Organische Präparate", S. 848).

35. Gallussäure [$C_6H_2(OH)_3 COOH$].

Die Gallussäure, obwohl kein Produkt des Steinkohlenteers, ist als Trioxybenzoësäure aufzufassen und kann daher am besten hier abgehandelt werden. Sie findet gegenwärtig vielfache Verwendung in der Farbenindustrie, so zur Darstellung des Gallocyanins (und analoger Farbstoffe), des Galloflavins und des Anthragallols.

Sie bildet im reinen Zustande farblose Nadeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten.

Die wasserfreie Säure schmilzt bei etwa 220°. Eisenchlorid erzeugt in ihrer Lösung einen blauschwarzen Niederschlag.

Da sich ihre alkalische Lösung an der Luft schnell braun färbt, so kann ihr Gehalt nicht alkalimetrisch bestimmt werden. Für ihre Beschaffenheit ist daher äußeres Ansehen, ein etwaiger Aschengehalt etc. maßgebend. (Vergl. S. 825.)

Die Gallussäure wird aus Tannin und verschiedenen anderen Gerbsäuren durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch eine eigentümliche Gärung dargestellt.

Das ***Tannin*** (Galläpfelgerbsäure), ein Anhydrid der Gallussäure, findet ausgedehnte Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei, namentlich als Beize für die basischen Farbstoffe. Von den vielen zu seiner Untersuchung vorgeschlagenen Methoden ist hier nur eine ausschlaggebend, nämlich Probefärben und Probedrucken mit der zu untersuchenden Ware im Vergleich mit Produkten von bekannter Qualität.

Das Tannin bildet ein schwach gelblich gefärbtes, amorphes Pulver. Es soll sich in Wasser ziemlich leicht zu einer wenig gefärbten Lösung auflösen. Kommt auch als sog. „krystallisiertes Tannin", „Nadeltannin", in den Handel. (Siehe „Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe", Bd. III, S. 702.)

Nachweis von Gallusgerbsäure auf der Faser s. A. Menzer, Färber-Zeitung **1908**, 435.

36. Phtalsäure $[C_6H_4(COOH)_2]$ und Phtalsäureanhydrid $[C_6H_4 . C_2O_3]$.

Die Phtalsäure bildet im reinen Zustande farblose Blättchen oder dicke Prismen, welche bei 213° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwierig, in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Beim Erhitzen auf ca. 130° zerfällt sie allmählich in Phtalsäureanhydrid und Wasser[1]). Das Anhydrid bildet lange farblose Nadeln, von schwachem eigentümlichen Geruch. Es schmilzt bei 128° und siedet bei 277°, sublimiert jedoch schon unterhalb seines Schmelzpunktes. In heißem Wasser löst es sich unter Übergang in das Säurehydrat.

In der Technik versteht man unter „Phtalsäure" stets das Phtalsäureanhydrid, welches in sublimiertem Zustande in den Handel kommt und für die Darstellung der Phtaleine (Eosine, Rhodamine, Galleine etc.) eine wichtige Rolle spielt. Bildet das käufliche Phtalsäureanhydrid farblose Nadeln, die den richtigen Schmelzpunkt zeigen, in Benzol löslich sind und sich ohne Rückstand verflüchtigen, so kann man dasselbe als genügend rein betrachten.

Die Phtalsäure wird durch Oxydation von Chlorderivaten des Naphthalins, namentlich von Naphthalintetrachlorid mit Salpetersäure oder chromsaurem Kali, neuerdings durch Oxydation von Naphthalin mit Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilbersulfat dargestellt. Aus der

[1]) In der Literatur findet sich meist die irrtümliche Angabe, daß die Anhydridbildung erst über 200° vor sich gehe. Richtige Angaben finden sich in: Kolbe, Org. Chem.

rohen Phtalsäure wird durch Sublimation das Phtalsäureanhydrid gewonnen (s. auch Kapitel „Org. Präparate", S. 843).

Aus gechlorten Naphthalinchloriden wird Dichlorphtalsäure, durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Antimonpentachlorid im Chlorstrome Tetrachlorphtalsäure gewonnen. Diese Säuren dienen ebenfalls zur Darstellung von Eosinfarbstoffen. Dichlorphtalsäure schmilzt bei 183—185°, Tetrachlorphtalsäure bei 250° unter Anhydridbildung.

37. Anthrachinon $[C_{14}H_8O_2]$.

Das reine Anthrachinon bildet glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 277°. Es sublimiert bei wenig höherer Temperatur und siedet über 382°. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, Alkohol und kaltem Benzol, leichter in heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Eisessig. Es löst sich ferner unverändert in heißer Salpetersäure von 1,4 spez. Gew., sowie in konzentrierter Schwefelsäure. Durch Erhitzen mit Zinkstaub, sowie mit konz. Jodwasserstoffsäure wird es in Anthracen verwandelt. Erhitzt man Anthrachinon mit alkoholischer Alkalilauge und Zinkstaub oder Natriumamalgam, so färbt sich die Lösung rotviolett, wird jedoch an der Luft schnell wieder farblos. Wendet man völlig absoluten Alkohol an, so ist die entstehende Färbung grün, die geringste Spur Wasser ändert sie jedoch in Violett um.

Das Anthrachinon ist das erste Zwischenprodukt für die Überführung des Anthracens in Alizarin. Es kommt selten in den Handel, sondern wird in den Alizarinfabriken selbst dargestellt. Gegenwärtig verwendet man allgemein sublimiertes Anthrachinon, dessen Reingehalt meistens zwischen 98 und 99 Proz. schwankt.

Zur Untersuchung des Anthrachinons auf seine Prozentigkeit kann man das Lucksche Verfahren anwenden (vergl. Bd. II S. 764). Dabei werden die Verunreinigungen durch weitere Oxydation zerstört, resp. in alkalilösliche Verbindungen übergeführt.

H. Basset (Chem. News **73**, 178) macht den Vorschlag, das Anthrachinon einige Zeit mit Chromsäurelösung und Salpetersäure zu kochen; reines Anthrachinon soll hierdurch keinen weiteren Verlust erleiden, wohl aber das aus technischen Anthracenen erhaltene (2 Proz. und mehr). Fernere Anhalte geben: der Schmelzpunkt, das äußere Ansehen, sowie die vollständige Flüchtigkeit.

Das Anthrachinon wird durch Behandlung des Anthracens mit einem Gemisch von Kalium- oder Natriumbichromat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Das Rohprodukt wird durch Lösen in warmer Schwefelsäure, Fällen mit Wasser und schließliche Sublimation mit Wasserdampf gereinigt.

B. Sonstige Rohprodukte.

1. Methylalkohol (Holzgeist) [$CH_3 . OH$].

Der Methylalkohol bildet im reinen Zustande eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von eigentümlich alkoholischem Geruch und brennendem Geschmack, welche mit Wasser, Äther und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar ist. Der Siedepunkt liegt bei 66—67°. Das spez. Gew. ist 0,798 bei 0°. Mit Chlorcalcium, sowie mit wasserfreiem Baryt bildet er krystallisierende, durch Wasser zersetzbare Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers zu spielen scheint.

Der Methylalkohol dient in der Farbenindustrie zur Darstellung des Dimethylanilins, des Formaldehyds, sowie des zu verschiedenen Zwecken verwandten Chlor-, Brom- und Jodmethyls. Da es namentlich für den ersteren Zweck auf große Reinheit desselben ankommt, so ist seine Untersuchung von der größten Wichtigkeit. Für diese bieten der Siedepunkt und das spez. Gew. einigen Anhalt, doch genügen diese Kriterien durchaus nicht, da namentlich das Aceton, eine gewöhnliche Verunreinigung des Holzgeistes, demselben in diesen Eigenschaften sehr nahe kommt.

Für das spez. Gew. von Gemischen des reinen Methylalkohols mit Wasser gibt H. Deville die folgende Tabelle.

Spez. Gew. bei + 9°	Methylalkohol-prozente	Spez. Gew. bei + 9°	Methylalkohol-prozente
0·9857	5	0·9072	60
0·9751	10	0·8873	70
0·9709	20	0·8619	80
0·9576	30	0·8371	90
0·9429	40	0·8070	100
0·9232	50		

Das von Deville angegebene spez. Gew. des reinen Methylalkohols, 0,8070 bei 9°, weicht übrigens von der sonst angegebenen Zahl 0,798 bei 0° ziemlich stark ab. Vergl. auch S. 951 u. 952.

Für die quantitative Bestimmung des Methylalkohols hat Krell (Ber. 1873, 6, 1310) eine sehr brauchbare Methode angegeben, die von Grodzky u. Kraemer (Ber. 1874, 7, 1492) genauer ausgearbeitet worden ist. Diese beruht auf der Tatsache, daß Methylalkohol bei Einwirkung von Phosphorbijodid quantitativ in Jodmethyl übergeführt wird, während seine Verunreinigungen anders reagieren (s. Artikel „Organische Präparate", S. 834, ferner F. Zetsche, Pharm. Centralh. 44, 505; Chem. Centralbl. 1903, II, 686. W. Vaubel und O. Scheuer, Zsch. angew. Chem. 1905, 214; G. Keppeler, Zsch. angew. Chem. 1905, 464).

2. Chlormethyl [CH_3Cl].

Das Chlormethyl bildet unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses, angenehm ätherisch riechendes Gas, welches mit grüngesäumter Flamme brennt. Es kondensiert sich unter gewöhnlichem Druck bei -22^0 oder bei gewöhnlicher Lufttemperatur unter einem Druck von etwa 5 Atmosphären zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Das Chlormethyl wird wenig von Wasser, dagegen sehr leicht von Methyl- und Äthylalkohol absorbiert. Es kommt gegenwärtig im durch Druck verflüssigten Zustande in großen kupfernen oder eisernen Zylindern in den Handel und wird sowohl zur Methylierung von Anilin, als auch zur Überführung des Methylvioletts in Methylgrün und zu anderen Zwecken verwandt. Das Handelsprodukt ist gewöhnlich fast vollkommen rein. Es soll sich im offenen Gefäß rasch und vollkommen ohne Zurücklassung übelriechender Produkte verflüchtigen.

3. Brommethyl [CH_3Br].

Wird in einzelnen Fällen an Stelle des Vorigen zu Methylierungszwecken verwendet und dann in der Regel durch Erwärmen von Bromnatrium mit Holzgeist und Schwefelsäure dargestellt.

Es bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm ätherischem, etwas an Chloroform erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack, die bei $4{,}5^0$ siedet und bei 0^0 das spez. Gewicht 1,732 besitzt. Im offenen Gefäß soll es rasch und ohne Rückstand verdunsten. Seiner Giftigkeit wegen ist bei dessen Verwendung größte Sorgfalt geboten.

4. Jodmethyl [CH_3J].

Das Jodmethyl bildet eine farblose, bei 44^0 siedende Flüssigkeit von 2,199 spez. Gewicht bei 0^0, welche sich am Licht allmählich braun färbt. Es besitzt einen angenehm ätherischen, dem Chloroform ähnlichen Geruch. Das Jodmethyl, welches früher eins der wichtigsten Produkte für die Farbenindustrie war und namentlich zur Darstellung von Jodgrün und Jodviolett diente, findet jetzt nur noch sehr beschränkte Verwendung.

Bei einer Prüfung auf seine Reinheit ist namentlich auf den Siedepunkt Rücksicht zu nehmen. Ist ein Jodmethyl auffallend farblos und färbt sich auch bei längerem Stehen am Lichte nicht, so ist es gewöhnlich phosphorhaltig. Noch sicherer kann man auf einen Phosphorgehalt schließen, wenn es durch eine Spur hinzugefügten Jods nicht gelbbraun gefärbt wird. Auch finden sich öfter Spuren von Schwefel-

verbindungen darin, die sich durch einen unangenehm lauchartigen Geruch verraten. Ist seiner giftigen Eigenschaften wegen namentlich im Dampfzustande mit Vorsicht zu handhaben.

5. Bromäthyl [C_2H_5Br].

Bildet eine leicht bewegliche, farblose, bei 38,8° siedende Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch und einem spez. Gewicht von 1,47. Für seine Untersuchung sind das spez. Gewicht und der Siedepunkt hauptsächlich maßgebend.

Als Verunreinigungen kommen zuweilen Bromal und Bromoform vor, welche jedoch durch ihren höheren Siedepunkt leicht nachzuweisen sind. Schwefelverbindungen lassen sich durch den Geruch erkennen. Eine Beimengung von Äther läßt sich daraus durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure entfernen. Man stellt das Bromäthyl am leichtesten durch Destillation von Bromnatrium oder Bromeisen mit Alkohol und Schwefelsäure dar (s. Artikel „Organ. Präparate", S. 803).

6. Jodäthyl [C_2H_5J].

Farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch. Siedepunkt 72°, spez. Gewicht 1,975 bei 0°. Das Jodäthyl wird nur noch selten angewandt, da das früher damit dargestellte Hofmannsche Violett durch das Methylviolett verdrängt ist, und man sich zu anderen Äthylierungen vorzugsweise des billigeren Bromäthyls oder Chloräthyls bedient. Für seine Untersuchung gilt das beim Jodmethyl Gesagte.

7. Essigsäure [$CH_3 . CO\,OH$].

Die reine Essigsäure bildet eine wasserhelle, stark saure Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,0553 bei 15°. Sie siedet bei 118°. In niedriger Temperatur erstarrt sie zu blättrigen Krystallen vom Schmelzpunkt 17°. Das spez. Gewicht nimmt beim Verdünnen mit Wasser anfangs zu, bis es bei 80-proz. Säure mit 1,075 bei 15° sein Maximum erreicht, geht alsdann aber bei weiterem Verdünnen wieder herunter. Eine ausführlichere Tabelle für die Berechnung des Gehaltes einer wasserhaltigen Essigsäure aus dem spez. Gewicht s. S. 822.

Rüdorff empfiehlt, den Gehalt stärkerer Essigsäuren aus dem Erstarrungspunkte zu berechnen, und gibt dafür umstehende Tabelle.

In der Farbentechnik kommt sowohl der sogenannte Eisessig (eine Säure von 95—99 Proz.) als auch eine verdünntere Essigsäure von 35 bis 50 Proz. zur Verwendung. Für die Wertbestimmung ist das

Titrieren mit Normalnatronlauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator stets die sicherste Methode.

Die rohe Essigsäure enthält meist empyreumatische Bestandteile, welche sich nach dem Verdünnen, oder noch besser nach dem Neutralisieren, durch den Geruch wahrnehmen lassen. Man pflegt an die verdünntere Säure in dieser Hinsicht keine zu hohen Anforderungen zu stellen. 50 ccm, auf dem Sandbade innerhalb $1^1/_2$ Stunden zur Trockne verdampft, dürfen nur ganz wenig Rückstand hinterlassen.

Größere Reinheit verlangt man gewöhnlich vom Eisessig. Dieser darf nach dem Neutralisieren nicht, oder doch nur wenig brenzlich riechen und, mit einigen Tropfen Kaliumpermanganat gemischt, diese nicht sofort entfärben. Schweflige Säure, welche in demselben bisweilen vorkommt, erkennt man am sichersten an der Entfärbung von Jodstärkekleister, sowie an der Schwefelausscheidung, welche die Säure beim Vermischen mit klarem Schwefelwasserstoffwasser gibt (vergl. auch S. 821).

100 Teile Essigsäure sind gemischt mit	100 Teile des Gemisches enthalten	Erstarrungstemperatur
0·0 Wasser	0·0 Wasser	+ 16·7°
0·5 -	0·497 -	+ 15·65°
1·0 -	0·980 -	+ 14·8°
1·5 -	1·477 -	+ 14·0°
2·0 -	1·961 -	+ 13·25°
3·0 -	2·912 -	+ 11·95°
4·0 -	3·846 -	+ 10·5°
5·0 -	4·761 -	+ 9·4°
6·0 -	5·660 -	+ 8·2°
7·0 -	6·542 -	+ 7·1°
8·0 -	7·407 -	+ 6·25°
9·0 -	8·257 -	+ 5·3°
10·0 -	9·090 -	+ 4·3°
11·0 -	9·910 -	+ 3·6°
12·0 -	10·774 -	+ 2·7°
15·0 -	13·043 -	— 0·2°
18·0 -	15·324 -	— 2·6°
21·0 -	17·355 -	— 5·1°
24·0 -	19·354 -	— 7·4°

Der Eisessig dient in der Farbentechnik meist als Lösungsmittel, zur Herstellung von Acetylderivaten u. s. w. Verdünnte Essigsäure wird hauptsächlich zum schwachen Ansäuern oder Neutralisieren von Flüssigkeiten verwendet, wo der Überschuß einer Mineralsäure nicht zulässig ist.

8. Oxalsäure [COOH . COOH + 2 H_2O].

Schmilzt etwas über 100° im Krystallwasser. Löst sich in 15 Tl. kaltem Wasser, viel leichter in heißem, ebenso in Weingeist. Wird die wasserfreie Säure vorsichtig, nicht über 150° erhitzt, so sublimiert sie unzersetzt, bei raschem Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser. Das Natriumsalz ist erheblich weniger löslich als das Kaliumsalz. Aus einer gesättigten Kochsalzlösung wird durch Oxalsäure das saure Natriumoxalat abgeschieden.

Das Handelsprodukt ist in der Regel ziemlich rein und enthält höchstens kleine Mengen der Alkali- oder Kalksalze, welche sich durch einen Aschengehalt verraten.

Für die Untersuchung ist das Titrieren mit Normalalkalilauge die bequemste und sicherste Methode. Auch durch Titration mit Chamäleon in schwefelsaurer Lösung läßt sich die Oxalsäure sehr scharf bestimmen. Die Oxalsäure wird in der Farbentechnik hauptsächlich bei der Darstellung der Rosolsäure, des Diphenylaminblaus und zur Bereitung von Salzen (Malachitgrün) verwandt. In der Färberei findet sie öfters zur Herstellung saurer Beizen Anwendung. Für letzteren Zweck, sowie für die Wiedergewinnung aus obigen Prozessen ist die von Franz aufgestellte Tabelle von Nutzen, welche das spez. Gewicht wäßriger Oxalsäurelösungen bei einer Temperatur von 15° angibt.

Spezifisches Gew. bei 15°	Gehalt an $C_2H_2O_4 + 2H_2O$	Spezifisches Gew. bei 15°	Gehalt an $C_2H_2O_4 + 2H_2O$
1·0032	1 Proz.	1·0226	8 Proz.
1·0064	2 -	1·0248	9 -
1·0096	3 -	1·0271	10 -
1·0128	4 -	1·0289	11 -
1·0160	5 -	1·0309	12 -
1·0182	6 -	1·0320	12,6 -
1·0204	7 -		

(S. auch S. 840.)

9. Formaldehyd [CH_2O].

Das technische Produkt stellt eine 40-proz. Lösung des Ameisensäurealdehyds in Wasser dar.

Zu dessen Herstellung leitet man Luft durch auf 40 bis 50° erwärmten Holzgeist und über einen aus grobem Kupferdrahtnetz hergestellten und mäßig erhitzten Zylinder.

Die wäßrige Formaldehydlösung riecht stechend, reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und scheidet beim Ein-

leiten von Schwefelwasserstoff Krystalle $(CH_2S)_3$ ab. Beim Erwärmen mit mäßig verdünnter Natronlauge wird Formaldehyd in Ameisensäure und Holzgeist zerlegt. Schon mit verdünntem Ammoniak verbindet er sich leicht zu Hexamethylentetramin. Beim Stehen seiner Lösung geht der Ameisenaldehyd in polymeres Trioxymethylen $(CH_2O)_3$ über, das, einmal aus der Lösung abgeschieden, in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist.

Zur qualitativen Prüfung auf Formaldehyd kann man sich folgender Reaktionen bedienen (s. auch B. M. Pilhashy, Journ. Americ. Chem. Soc. **1900**, 132).

1. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung bildet sich ein Silberspiegel.

2. Zu 1 ccm Formaldehydlösung und 10 ccm Wasser gibt man 0,5 ccm Dimethylanilin, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt gut durch. Hierauf macht man mit Natronlauge alkalisch und kocht, bis der Geruch nach Dimethylanilin verschwunden ist. Das gebildete Tetramethyldiamidodiphenylmethan wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen, in einer kleinen Porzellanschale mit Essigsäure und darauf mit etwas fein gepulvertem Bleisuperoxyd versetzt. Es entsteht eine blaue Farbe (Hydrol).

3. Ca. 20 ccm der auf Formaldehyd zu prüfenden Flüssigkeit werden mit 20 ccm einer wäßrigen Anilinlösung (3 g Anilin in 1 Liter Wasser) versetzt und neutralisiert. Je nach der Menge des vorhandenen Aldehyds entsteht ein weißer Niederschlag oder eine schwache, oft erst nach einigen Tagen eintretende Trübung von Anhydroformaldehydanilin.

4. Da sich Formaldoxim beim Kochen seiner wäßrigen Lösung leicht in Wasser und Blausäure spaltet (Scholl, Berl. Ber. **24**, 576), so läßt sich Hydroxylamin auch zum empfindlichen Nachweis von Formaldehyd benützen. Man kocht die zu prüfende Lösung mit der wäßrigen Lösung eines Hydroxylaminsalzes (natürlich wird man nicht das salzsaure Salz verwenden) und prüft auf Blausäure (A. Brochet und R. Cambier, C. r. **120**, 449).

5. Nach Lebbin (Pharm. Ztg. **42**, 18) benutzt man als Reagens eine Resorcinnatronlösung von 40—50 Proz. NaOH und 5 Proz. Resorcin. Gleiche Volumenteile dieser Lösung und der zu untersuchenden wäßrigen Flüssigkeit (die frei von Farbstoffen und Eiweißkörpern sein muß) werden im Reagensrohr zum Sieden erhitzt und kurze Zeit (ca. $^1/_2$ Minute) siedend erhalten. Selbst bei Anwesenheit sehr geringer Mengen an Formaldehyd tritt deutliche Rötung ein. Grenze der Empfindlichkeit $^1/_5$—$^1/_{10}$ Milliontel.

6. Wird nach B. A. van Ketel (Pharmac. Weckblad, **31**, Nr. 49; Jahresb. d. Pharm. **30** [1895], 275) Formaldehydlösung (ca. 35-proz.) auf

starke Schwefelsäure gegossen, so entsteht binnen 3 Minuten an der Berührungsstelle beider Flüssigkeitsschichten ein weißer Niederschlag, der sich in der Formaldehydlösung ausbreitet, so daß nach einigen Stunden die gesamte Formaldehydlösung in eine weiße krystallinische Masse umgewandelt ist. Findet eine schwächere Lösung Anwendung, so tritt die Reaktion bedeutend langsamer ein. Der entstandene weiße, in Wasser unlösliche Körper ist wahrscheinlich eine polymere Modifikation des Formaldehyds; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln sich Formaldehyddämpfe.

7. Zum Nachweis von Formaldehyd eignet sich auch p-Nitrophenylhydrazin (E. Bamberger, Berl. Ber. 1899, 1207). Gibt man etwas der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates zu einer selbst ganz verdünnten Formaldehydlösung, so scheidet sich nach ganz kurzem Stehen oder beim Erwärmen Formaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon ab. Letzteres krystallisiert aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmp. 181—182°.

8. Carl Neuberg (Berl. Ber. 1899, 1961) benutzt zur Erkennung p-Dihydrazinodiphenylchlorhydrat. Wäßrige Lösungen desselben geben mit Formaldehydlösungen nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur, augenblicklich beim Erwärmen auf 50—60°, einen flockigen, gelben Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - NH \,.\, N : CH_2 \\ | \\ C_6H_4 - NH \,.\, N : CH_2 \end{array}$$

entspricht. Diese Verbindung entsteht in ziemlicher Verdünnung. Formaldehydlösungen von 1 : 5000 färben sich beim Erwärmen mit einigen Tropfen von der Lösung des salzsauren Diphenylendihydrazins momentan hellgelb; bis zur krystallinischen Abscheidung des Niederschlages muß man jedoch einige Minuten warten. Bei Verdünnungen von 1 : 8000 wird die Probe unsicher. Trotzdem sie nicht die Schärfe der Phloroglucinprobe von A. Jorissen (Journ. de Pharm. et de Chim. **1897**, 167; s. auch Zsch. angew. Chem. **1898**, 328) oder der Resorcinprobe von Lebbin (s. oben) besitzt, hat sie vor diesen den Vorzug absoluter Unzweideutigkeit. Denn die durch diese Reaktionen hervorgebrachten Färbungen entstehen in gleicher Weise durch Furfurol.

Die Reindarstellung des Hydrazinchlorhydrates ist übrigens nicht einmal erforderlich. Es genügt, in einem Reagensglase eine Messerspitze Benzidin in Salzsäure zu lösen, nach dem Erkalten unter Kühlung durch fließendes Wasser mit Nitrit (nach Augenmaß) zu versetzen und das Diazochlorid zu einer Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure zu fügen; nach kurzem Stehen kocht man mit wenig Tierkohle auf. Das klare Filtrat enthält genügend Hydrazinchlorhydrat; doch

nimmt die Formaldehydverbindung dann manchmal (infolge Anwesenheit von Zinnverbindungen?) einen orangeroten Farbenton an.

9. Romijn (Pharm. Ztg. 1895, 407) gibt ein Verfahren zum mikrochemischen Nachweis von Formaldehyd an.

Quantitative Bestimmung wäßriger Formaldehydlösungen[1]).

1. Man schüttelt den zu prüfenden wäßrigen Formaldehyd mit kohlensaurem Kalk und versetzt 5 ccm der überstehenden klaren Flüssigkeit mit 50 ccm Normal-Ammoniaklösung, läßt einen Tag lang im verschlossenen Kolben bei Zimmertemperatur stehen und titriert das überschüssige Ammoniak mit Normal-Salzsäure und Lackmus als Indikator zurück. Nach der Gleichung:

$$6\,CH_2O + 4\,NH_3 = \underset{\text{Hexamethylenamin}}{C_6H_{12}N_4} + 6\,H_2O$$

würde die angewandte Ammoniakmenge zur Bindung von 2,4 g Formaldehyd genügen, entsprechend einer 48-proz. Aldehydlösung. Für jeden Kubikzentimeter Salzsäure, den man zum Zurücktitrieren braucht, sind 0,048 g Formaldehyd in Abzug zu bringen. Wurden n ccm Normalsalzsäure verbraucht, so ist der Gehalt der Lösung = 48 — n . 0,96 Proz. (Legler, Berl. Ber. **16**, 1333; Eschweiler, Berl. Ber. **22**, 1929, Ann. **258**, 97).

Wird bei der Titration aber Methylorange als Indikator angewendet (Lösekann, Berl. Ber. **22**, 1565), so tritt der vollständige Farbenumschlag erst ein, nachdem außer dem freien Ammoniak auch das schwachbasische Hexamethylenamin in Chlorhydrat umgewandelt worden ist. Der Gehalt der Lösung an Formaldehyd beträgt dann für die vorstehend erwähnten Mengenverhältnisse und bei Verbrauch von n ccm Salzsäure = 64 — n . 1,28 Proz.

A. Trillat (C. r. **116**, 891) führt den Aldehyd durch gemessenes, überschüssiges Ammoniak in $C_6H_{12}N_4$ über, bläst den Überschuß des Ammoniaks ab und titriert es im Destillat.

M. Klar (Pharm. Ztg. 1895, 438) verfährt folgendermaßen. In einen mit gut schließendem Glasstopfen versehenen Normalkolben von 250 ccm werden 60 ccm vorher gut durchgeschütteltes Normalammoniak (= 1,0200 g NH_3) und dann 5 ccm Formaldehyd gegeben, umgeschüttelt und 3—4 Stunden bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit schüttelt man abermals, um das über der Flüssigkeit stehende Ammoniakgas wieder zur Absorption zu bringen, lüftet dann vorsichtig den Stopfen, gibt schnell 20 ccm Normalsäure hinzu, füllt nun mit Wasser auf 250 ccm

[1]) Siehe auch Clowes, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1899, 2841; ferner J. Wolff, Zsch. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1900, Heft 2, S. 87.

auf. In Teilportionen wird dann unter Zusatz eines, höchstens zwei Tropfen Rosolsäurelösung (resp. Lackmus) mit Normalnatronlauge (oder besser $^1/_{10}$ N.-Natronlauge) der Überschuß der Säure bestimmt; die gefundenen Kubikzentimeter mit 10 multipliziert geben die zum Zurücktitrieren nötigen Kubikzentimeter Normalnatron an, woraus sich der Formaldehydgehalt leicht berechnen läßt. Die Titration nimmt man am besten in einer kleinen weißen Porzellanschale vor, da der Farbenumschlag weit schärfer hervortritt als im Becherglas. Da Formaldehyd wohl selten neutral, sondern meist etwas sauer angetroffen wird, so empfiehlt sich ferner, in einem zweiten Versuche mit Normalnatronlauge und Phenolphtalein die Säuremenge zu bestimmen und von dem Resultate in Abzug zu bringen. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, mit einem Ammoniak von ganz bestimmtem Gehalte zu arbeiten, nur Spuren von NH_3 dabei zu verlieren und beim Titrieren viel kleinere Flüssigkeitsmengen zu haben und infolgedessen mit kleinstem Indikatorzusatz einen viel schärferen Umschlag zu erhalten (s. auch Th. Salzer, Pharm. Ztg. 1895, 157).

2. Zu einer wäßrigen Lösung von 3 g Anilin in 1 l destillierten Wassers läßt man tropfenweise und unter fortwährendem Schütteln 2 ccm der zu prüfenden Formaldehydlösung zutropfen. Nach 48-stündigem Stehen sammelt man den Niederschlag auf einem gewogenen Filter (im Filtrat muß überschüssiges Anilin nachweisbar sein), trocknet bei 40° und wiegt.

Aus der Gleichung:

$$C_6H_5 . NH_2 + CH_2O = \underset{\text{Anhydroformaldehydanilin}}{C_6H_5N : CH_2} + H_2O$$

ist der Gehalt an Formaldehyd zu berechnen (Trillat, C. r. **116**, 891).

M. Klar (Pharm. Ztg. 1895, 548) benutzt die Bildung von Anhydroformaldehydanilin zu einer titrimetrischen Methode, die allerdings vor dem Ammoniakverfahren keinen Vorzug aufweist.

3 g reinstes Anilin werden in 1000 ccm Wasser gelöst und zunächst bestimmt, wieviel ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure zur Sättigung von 10 ccm der Anilinlösung erforderlich sind. 10 ccm dieser Lösung werden zu diesem Zwecke in ein Becherglas gegeben, einige Tropfen Kongolösung (1 : 1000) zugesetzt und nun unter Umrühren so lange $^1/_{10}$ N.-Salzsäure zufließen gelassen, bis die rote Farbe in ein stark blaustichiges Violett übergegangen ist. Diesen Moment erkennt man daran, daß ein weiterer geringer Überschuß die Farbe nicht mehr verändert und erst bei viel größerem Überschuß ein Umschlag ins rein Blaue eintritt. (Man kann auch Kongopapier anwenden.) Aus der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter berechnet man den tatsächlichen Anilingehalt der Lösung. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-HCl = 0,0093 g $C_6H_5NH_2$.

Nun gibt man in einen Normalkolben von 500 ccm Inhalt 400 ccm der titrierten Anilinlösung, läßt dann tropfenweise unter Schütteln 1 ccm der zu untersuchenden Formaldehydlösung aus einer Bürette zufließen und füllt dann bis zur Marke 500 ccm auf. Nach einiger Zeit der Ruhe filtriert man durch ein trockenes Filter in ein trockenes Kölbchen einen aliquoten Teil ab und bestimmt genau wie oben in je 50 ccm dieses Filtrates mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure das überschüssige Anilin. Diese Zahl subtrahiert man von dem ursprünglich zugegebenen Anilinquantum und erhält in der Differenz diejenige Anilinmenge, welche mit dem Formaldehyd in Reaktion getreten ist. Daraus läßt sich leicht die Formaldehydmenge berechnen.

$$C\begin{cases}O\\H\\H\end{cases} + NH_2 . C_6H_5 = CH_2 . N . C_6H_5 + H_2O.$$

3. Nach Oskar Blank und H. Finkenbeiner (Berl. Ber. **1898**, 2979) liefert die Ammoniakmethode ungenaue Resultate; man findet bei 20—40-proz. Formaldehydlösung etwa 1,5 Proz. zu wenig. Sie haben deshalb ein neues Verfahren ausgearbeitet, das auf der Oxydation von Formaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure und dem Zurücktitrieren der nicht verbrauchten Natronlauge beruht.

3 g der zu prüfenden Formaldehydlösung (bei festem Formaldehyd 1 g) werden in einem Wägegläschen abgewogen und in 25 ccm (bei stärkerer als 45-proz. Lösung 30 ccm) doppelt normaler Natronlauge, welche sich in einem hohen Erlenmeyer-Kolben befindet, eingetragen. Gleich darauf werden allmählich (in etwa 3 Minuten) 50 ccm reines Wasserstoffsuperoxyd[1]) von 2,5—3 Proz. durch einen Trichter (um Verspritzen zu verhindern) hinzugefügt. Nach 2—3 Minuten langem Stehenlassen wird der Trichter mit Wasser[2]) gut abgespült und die nicht verbrauchte Natronlauge mit doppelt normaler Schwefelsäure zurücktitriert. Als Indikator wurde Lackmustinktur[3]) angewandt. Bei Bestimmung verdünnterer als 30-proz. Lösung muß man zur Vervollständigung der Reaktion etwa 10 Minuten nach Zugabe des Wasserstoffsuperoxyds stehen lassen.

---

[1]) Das Wasserstoffsuperoxyd ist auf Säuregehalt zu untersuchen und event. ein solcher in Rechnung zu ziehen.

[2]) Bei genauen Bestimmungen ist darauf zu achten, daß das Wasser durch Auskochen vorher kohlensäurefrei gemacht wird.

[3]) Bei Herstellung der Lackmustinktur müssen die rotvioletten Farbstoffe durch Ausziehen mit Alkohol entfernt werden, da sonst der Umschlag nicht scharf ist.

Der Prozentgehalt an Formaldehyd wird direkt erhalten, indem man die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Natronlauge bei Anwendung von 3 g Formaldehyd mit 2, von 1 g festem Formaldehyd mit 6 multipliziert.

Die Reaktion verläuft unter ziemlich starker Selbsterwärmung und heftigem Aufschäumen im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,H\,.\,CHO + 2\,NaOH + H_2O_2 = 2\,H\,.\,COONa + H_2 + 2\,H_2O.$$

Vielleicht findet nebenher auch noch folgende Reaktion statt:

$$H\,.\,CHO + NaOH + H_2O_2 = H\,.\,COONa + 2\,H_2O.$$

W. Fresenius und L. Grünhut empfehlen folgende Abänderungen (Chemisches Central-Blatt 1905, I, 630; Zsch. analyt. Chem. **44**, 13). Man wägt etwa 3 g Formol in ein zylindrisches Wägeröhrchen mit eingeschliffenem Stopfen ein, mißt in einem Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt aus der Bürette 25—30 ccm CO_2-freie 2 N.-NaOH ein und läßt dann das geöffnete Wägeröhrchen so hineingleiten, daß nichts von seinem Inhalt ausfließt, und daß es aufrecht auf dem Boden des Kolbens steht. Nun erst vermischt man durch Kippen und Umschwenken das Formol mit der Lauge. Sofort beginnt man aber auch mit der Zugabe von 50 ccm 3-proz. H_2O_2, das man unter Umschwenken durch einen Trichter einfließen läßt, und dessen Zufluß so geregelt werden muß, daß die ganze Menge im Verlauf von 3 Minuten zugesetzt wird. Man läßt dann noch 2—3 Minuten — bezw. bei Ware von geringerem Gehalt als 30 Vol.-Proz. 10 Minuten — stehen, spült Trichter und Kolbenwandungen mit CO_2-freiem Wasser ab und titriert den Überschuß der Lauge mit N.-H_2SO_4 zurück, Lackmus oder Azolitmin als Indikator. Paraformaldehyd läßt sich in gleicher Weise bestimmen, nicht aber Trioxymethylen.

4. Nach Grützner (Arch. d. Pharmazie, Bd. **234**, Heft 8, S. 634) reduziert Formaldehyd freie Chlorsäure, nicht aber chlorsaure Salze. Es geht aber auch die freie Chlorsäure nicht sofort in Chlorwasserstoffsäure über, sondern es bilden sich zunächst niedere Sauerstoffsäuren, und dann entsteht durch weiteren Zerfall Chlor, welches die nebenbei sich bildende Ameisensäure in Kohlensäure und Salzsäure zerlegt. Ist jedoch Silberlösung zugegen, so verläuft der Reduktionsprozeß nach folgender Formel:

$$HClO_3 + 3\,HCOH + AgNO_3 = 3\,HCOOH + AgCl + HNO_3.$$

Durch weitere Versuche stellte Grützner fest, daß aus 1 Mol. $KClO_3$ durch 3 Mol. Formaldehyd 1 Mol. KCl bezw. AgCl entsteht.

Zur maßanalytischen Bestimmung verfährt er folgendermaßen: Annähernd 1 g $KClO_3$ werden in einer Glasstöpselflasche in 20—30 g Wasser gelöst, dann 50 ccm $^1/_{10}$N.-Silberlösung, 5 ccm der Formaldehydlösung und etwas Salpetersäure hinzugefügt. Man überbindet die Flasche

mit Pergamentpapier und erwärmt unter zeitweiligem Umschütteln $^1/_2$ Stunde lang im lauwarmen Wasserbade. Nach dem Erkalten wird, ohne daß das gebildete Chlorsilber entfernt zu werden braucht, der Überschuß der Silberlösung unter Anwendung von Eisenalaun als Indikator mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammoniumlösung zurücktitriert. 1 ccm der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung entspricht dem 10000. Teil von 3 Mol. Formaldehyd = 0,0090 g HCOH.

Durch Wägung des ausgeschiedenen Chlorsilbers kann man die maßanalytisch gewonnenen Resultate auf gravimetrischem Wege kontrollieren.

5. Formaldehyd setzt sich mit gelöstem salzsauren Hydroxylamin im Sinne folgender Gleichung um:

$$NH_2 . OH . HCl + HCHO = CH_2 : N . OH + H_2O + HCl.$$

A. Brochet und R. Cambier (C. r. **120**, 449) gründen auf diese Reaktion eine titrimetrische Methode, bei der als Indikator Methylorange angewendet wird, auf welches salzsaures Hydroxylamin neutral reagiert.

6. Eine quantitative kolorimetrische Bestimmung läßt sich nach Lebbin (Pharm. Ztg. **42**, 18) in Verdünnungen von 1 : 100 000 bis 1 : 1000 000 analog der Neßler-Reaktiou des Wassers mit einer Resorcinnatronlösung (Bereitung s. S. 936) ausführen. Da aber bei starken Verdünnungsgraden keine stabilen Trübungen entstehen, so muß das Erhitzen mit der Resorcinlauge bei allen Vergleichsflüssigkeiten simultan ausgeführt werden. Je 5 ccm Resorcinlauge und der zu untersuchenden Flüssigkeit gibt man in gleich starke Probiergläser, schüttelt um, stellt sie gleichzeitig in ein gemeinsames Becherglas mit Glyzerin und erhitzt.

7. Nach C. Neuberg (Berl. Ber. 1899, 1963) versetzt man eine kalte, wäßrige Lösung von reinstem (mehrfach umkrystallisiertem) salzsauren Dihydrazindiphenyl[1]) langsam und unter beständigem Umrühren mit der formaldehydhaltigen Flüssigkeit und erwärmt im Verlauf einer Viertelstunde sehr allmählich auf 50—60°. Dann läßt man absitzen, filtriert ohne weiteren Verzug am besten in einem Gooch-Tiegel an der Saugpumpe und wäscht das Hydrazon erst mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und absolutem Äther und trocknet im Schrank bei 90°. Dabei muß der Tiegelinhalt seine hellgelbe Farbe bewahren. Nur dann und bei gehöriger Verdünnung erhält man brauchbare Resultate. Letztere ist so zu wählen, daß die Lösung 1—2 Teile Formaldehyd auf 1000 Teile Wasser enthält. (Zusammensetzung des Hydrazon s. S. 937.)

Dieser Methode kann man sich mit Vorteil bedienen, wenn man den Formaldehyd in Gemischen mit beliebigen Aldehyden, Ketonen oder Säuren etc. quantitativ bestimmen will, wo die titrimetrischen Methoden

[1]) Dasselbe muß sich in Wasser ohne Rückstand lösen.

versagen. In diesen Fällen setzt man vor Zugabe des p-Dihydrazinodiphenylchlorhydrats zu der zu prüfenden Flüssigkeit das gleiche bis doppelte Volumen absoluten Äthyl- oder besser Methylalkohols, je nach der Menge anderer Bestandteile, und verfährt im übrigen, wie für reine Aldehydlösungen angegeben ist.

Sind außer Formaldehyd keine auf das Hydrazinsalz, Jod und Thiosulfat wirkenden Körper zugegen, so kann man den Aldehyd auch titrimetrisch bestimmen, indem man in der vom Methylendiphenylendihydrazon durch Filtration getrennten Flüssigkeit das nicht verbrauchte Hydrazin nach der Methode von E. v. Meyer (Journ. prakt. Chem. (2) **36**, 115) mittels Jod und Thiosulfat zurücktitriert. Doch muß man auch hierbei sehr große Verdünnungen anwenden, weshalb die Methode von Blank und Finkenbeiner (s. oben S. 940) den Vorzug verdient.

8. Gasvolumetrische Methode von E. Riegler (Zsch. analyt. Chem. **40**, 92; Chem. Centralbl. 1900, I, 857). Bringt man Hydrazinsulfat mit Jodsäurelösung zusammen, so wird sämtlicher Stickstoff frei:

$$5\,(N_2H_4\,.\,H_2SO_4) + 4\,HJO_3 = 5\,N_2 + 12\,H_2O + 5\,H_2SO_4 + 4\,J.$$

Formaldehyd verbindet sich aber mit dem Hydrazin zu einem Hydrazon, das erst nach einiger Zeit durch Jodsäure zerlegt wird. Bei der Zersetzung einer Hydrazinsulfatlösung bekannten Gehaltes mit und ohne Formaldehydzusatz läßt sich somit aus der Differenz der entwickelten Volume N die Formaldehydmenge berechnen, da 1 ccm N bei 0° und 760 mm Druck 2,7 mg Formaldehyd entspricht.

Zur Durchführung des Verfahrens wird das Knop-Wagnersche Azotometer benützt. Als Lösungen dienen:

1 g Hydrazinsulfat in 100 ccm Wasser und
5 g reine krystallisierte Jodsäure in 50 ccm Wasser.

Man pipettiert genau 20 ccm der Hydrazinsulfatlösung in das äußere Entwicklungsgefäß des Azotometers, gibt 20 ccm Wasser hinzu und bringt 5 ccm Jodsäurelösung in das innere Gefäß. Nachdem das Entwicklungsgefäß mit einem Kautschukpfropfen verschlossen worden ist, senkt man dasselbe in den Kühlzylinder, welcher mit kaltem Wasser gefüllt ist, so tief ein, daß der Kautschukstopfen gerade noch mit Wasser bedeckt wird. Nach Ablauf von 10 Minuten wird der Wasserspiegel genau auf den Nullpunkt der graduierten Röhre eingestellt, der Glashahn fest eingesetzt und so gestellt, daß das Entwicklungsgefäß mit dem graduierten Rohr in Verbindung bleibt. Man nimmt nun das Entwicklungsgefäß aus dem Kühlzylinder heraus und schüttelt $^1/_2$ Minute kräftig um, indem man vorher 20 ccm Wasser durch den Quetschhahn hat abfließen lassen. Nach Ablauf von 2 Minuten seit dem Zurückstellen des Entwicklungsgefäßes in den Kühlzylinder wird das entwickelte Volum Stickstoff ab-

gelesen. Nun gibt man genau 20 ccm der Hydrazinsulfatlösung in ein Kölbchen, fügt mittels einer Pipette ein bestimmtes Volum von der zu bestimmenden wäßrigen Formaldehydlösung, in welchem Volum aber nicht mehr als höchstens 0,08 g Formaldehyd enthalten sein dürfen, hinzu, schüttelt, läßt die Mischung $^1/_4$ Stunde stehen, bringt dieselbe in das gereinigte äußere Entwicklungsgefäß des Azotometers, spült das Kölbchen mit destilliertem Wasser aus und bringt davon so viel ins Entwicklungsgefäß, daß das Volum desselben mit dem, welches zur Bestimmung des Formaldehydes genommen wurde, etwa 20 ccm beträgt. In das Innere des Gefäßes läßt man mittels Pipette 5 ccm von der 10-proz. Jodsäurelösung einfließen und verfährt wie oben.

9. Gewichtsanalytische Bestimmung des Formaldehyds in seinen Lösungen mittels Silbernitrats nach L. Vanino (Zsch. f. analyt. Chem. **40**, 720; Chem. Centralbl. 1902, I, 142). Versetzt man eine Formaldehydlösung mit Silbernitrat und Natronlauge, so scheidet sich elementares Silber und Silberoxyd aus. Gibt man zu diesem Gemisch verd. Essigsäure, so geht das Silberoxyd in Lösung, während das ausgeschiedene Silber unverändert zurückbleibt. Die in Betracht kommenden Reaktionen sind folgende:

$$4\,AgNO_3 + 4\,NaOH = 2\,Ag_2O + 4\,NaNO_3 + 2\,H_2O$$
$$2\,Ag_2O + 2\,NaOH + 2\,CH_2O = 2\,HCOONa + 4\,Ag + 2\,H_2O.$$

Zur Ausführung löst man 2 g Silbernitrat in Wasser, gibt reine, chlorfreie Natronlauge bis zu stark alkalischer Reaktion hinzu, läßt dann sofort unter Umrühren in die Mischung 5 ccm einer Formaldehydlösung, aus 10 ccm käuflichem Formalin und 100 ccm Wasser hergestellt, zufließen und stellt das Gemisch, vor Licht geschützt, bei Seite. Nach ca. $^1/_4$ Stunde gießt man die klare, überstehende Flüssigkeit auf ein zuvor gewogenes Filter, digeriert den Niederschlag 3—4 mal mit ungefähr 5-proz. Essigsäure, bringt denselben aufs Filter, wäscht mit durch Essigsäure schwach angesäuertem Wasser bis zur Silberfreiheit aus, trocknet bei 105° und wägt.

10. Die Bestimmung des Formaldehydes durch $KMnO_4$ nach Smith (The Analyst **21**, 148) leidet unter der schweren Erkennbarkeit des Endpunktes der Reaktion.

L. Vanino u. E. Seitter (Zsch. f. analyt. Chem. **40**, 587; Chem. Centralbl. 1900, II, 1217) haben gefunden, daß man in stark schwefelsaurer Lösung unter Zuhilfenahme von H_2O_2 gute Resultate erhält. Man bringt 35 ccm $^2/_{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung am besten in eine gut schließende Glasstöpselflasche von ca. 250 g Inhalt, verdünnt mit einer zuvor hergestellten und abgekühlten Mischung von 30 g konz. Schwefelsäure und 50 g Wasser und läßt in diese Flüssigkeit 5 ccm einer ca.

1-proz. Formalinlösung, welche man zuvor durch Verdünnen von 10 ccm käuflichem Formalin auf 400 ccm erhalten hat, langsam unter stetem Umschütteln eintropfen. Man verschließt nun die Flasche, stellt unter zeitweiligem Umschütteln 10 Minuten bei Seite und mißt den Überschuß von $KMnO_4$ mit einer empirischen, gegen $KMnO_4$ eingestellten, etwa $^1/_{10}$ N.-H_2O_2-Lösung zurück.

11. Eine neue Formaldehydbestimmung von A. Pfaff (Chem.-Ztg. **1902**, 701) gründet sich auf die von Curtius und Pulvermacher (Berl. Ber. (1893) **26**, 2360) beobachtete Bildung von Formalazin aus Formaldehyd und Hydrazin:

$$2\,CH_2O + N_2H_4H_2O = C_2H_4N_2 + 3\,H_2O.$$

Man verwendet eine Lösung von bekanntem Hydrazinhydratgehalte, deren Titer mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure bestimmt wurde. Das Hydrazinhydrat wird im Überschusse mit der zu untersuchenden Formaldehydlösung digeriert und das nicht gebundene Hydrazinhydrat mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure zurücktitriert. Als Indikator dient Methylorange. Für die Berechnung ist zu beobachten, daß 1 Mol. Schwefelsäure 2 Mol. Hydrazin addiert und das Diammoniumsemisulfat $(N_2H_4)_2H_2SO_4$ sich bildet, nicht das Diammoniumsulfat $N_2H_4H_2SO_4$. Da der Titer des Hydrazinhydrates sich in kurzer Zeit ändert, so ist er vor jeder Bestimmung mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure zu kontrollieren, und man kann die Färbung dieser Flüssigkeit als Vergleichsfarbe bei der Rücktitration gebrauchen.

12. Zur Bestimmung des Formaldehyds, bezw. vice versa des Katechins, ist nach R. Clauser das Kondensationsprodukt beider brauchbar (R. Clauser, Berl. Ber. 1903, 106). 20 g Katechin (lufttrocken, mit 15 Proz. Wasser) werden in 200 ccm Wasser heiß gelöst, mit 1 ccm 5-proz. Salzsäure und 30 ccm 40-proz. Formaldehydlösung versetzt und eine Stunde am Wasserbad digeriert. Fast alsogleich mit dem Formaldehydzusatze scheidet sich ein flockiger, fast weißer, amorpher Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum hinterbleibt das Reaktionsprodukt in einer Menge von 17 g.

Clauser glaubt, daß die Reaktion sich zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd als auch von Katechin recht wohl eignen dürfte.

13. Clemens Kleber empfiehlt folgende einfache Methode zur Bestimmung des Formaldehyds und Paraformaldehyds. Man gibt zu der konz. Lösung von Natriumdisulfit, wie sie im Handel zu haben ist, so viel Ätznatron, bis der Geruch nach SO_2 völlig verschwunden ist, und verdünnt dann so weit mit Wasser, daß 30 ccm der Lösung genau 50 ccm N.-NaOH, Phenolphtalein als Indikator, entsprechen. 5 ccm der Formaldehydlösung, die meist sauer reagiert, neutralisiert man, Phenolphtalein als Indikator, mit etwas NaOH und titriert jetzt mit obiger Disulfitlösung, bis die entstehende Rötung wieder ver-

schwindet. Konz. Lösungen kann man infolge eigener Erwärmung glatt zu Ende titrieren, verdünntere wärmt man zum Schluß etwas an. Bei der angegebenen Verdünnung geben die verbrauchten ccm Disulfitlösung gleich g Formaldehyd in 100 Vol. Flüssigkeit. Bei Paraformaldehyd löst man 2 g Substanz in etwas Wasser und titriert ebenso. 1 ccm Disulfitlösung = 0,05 g Paraformaldehyd. Die eingestellte Na-Disulfitlösung ist so lange brauchbar, als nicht wieder ein stärkerer Geruch nach SO_2 in ihr auftritt (Pharmaceut. Review **22**, 1894).

14. M. Ripper (Monatshefte f. Chem. **21** (1900), 1079; Chem. Centralbl. 1900, I, 477) beschreibt folgende maßanalytische Methode, die allgemeine Anwendbarkeit besitzt.

Man versetzt eine wäßrige Aldehydlösung mit einer überschüssigen Menge Alkalibisulfitlösung, deren Gehalt an SO_2 vorher durch Jod ermittelt worden ist; nach kurzer Zeit ist aller Aldehyd an das Disulfit gebunden, das in dieser Form durch Jod nicht oxydiert wird. Man titriert die freie schweflige Säure zurück und hat in der Differenz ein Maß für die Menge des Aldehyds. Am besten wird eine wäßrige $^1/_2$-proz. Aldehydlösung und eine Lösung von 12 g $KHSO_3$ im Liter verwendet, da bei diesen Konzentrationsverhältnissen bei der Titration eine Reduktion der entstehenden H_2SO_4 durch Jod nicht zu befürchten ist.

(Ist auch für Acetaldehyd, Benzaldehyd etc. anwendbar.)

15. A. Seyewetz und Gibello (Bull. Soc. Chim. Paris (3), **31**, 691; Chem. Centralbl. 1904, II, 263) gründen die Bestimmung des Formaldehyds und seiner Polymeren auf folgende Tatsachen.

In der Kälte reagieren Formaldehyd und Natriumsulfit allein nicht aufeinander. Zusatz von H_2SO_4 zu dieser Lösung ruft Zersetzung des Sulfits in Bisulfit und Sulfat hervor, wobei das Bisulfit sofort vom Formaldehyd absorbiert wird. Da die Formaldehyd-Bisulfitverbindung gegen Phenolphtalein neutral reagiert, entfärbt die H_2SO_4 das Phenolphtalein nicht eher, als bis sämtlicher Formaldehyd in die Bisulfitverbindung übergegangen ist. Die Reaktion verläuft also im Sinne der folgenden Gleichung:

$$6\,Na_2SO_3 + 2\,(CH_2O)_3 + 3\,H_2SO_4 = 2\,[(NaHSO_3)_3 . (CH_2O)_3]_2 + 3\,Na_2SO_4.$$

Diese Reaktion läßt sich sehr gut zur raschen Titration der Formaldehydpolymeren verwenden. Man benutzt für derartige Bestimmungen eine etwa 20-proz. Natriumsulfitlösung, ermittelt zuvor in 20 ccm dieser Lösung in Gegenwart eines Tropfens einer alkoh. 2-proz. Phenolphtaleinlösung die Menge titrierter Säure, welche zur Neutralisation der alkal. Reaktion der Sulfitlösung nötig ist, löst dann in 20 ccm der Natriumsulfitlösung 0,5—0,7 g des fraglichen Trioxymethylens auf und titriert. Ein Überschuß von Natriumsulfit ist notwendig, um die augen-

blickliche Bildung der Bisulfitverbindung zu sichern. Vorteilhaft ist, nicht mehr Phenolphtalein zuzusetzen, als gerade nötig ist.

16. G. Lemme (Chem.-Ztg. **27**, 896) gründet die Bestimmung von Formaldehyd in Lösungen auf die Umsetzung:

$$HCOH + Na_2SO_3 + H_2O = CH_2(OH)SO_3Na + NaOH.$$

Er titriert das frei werdende Natron mit Schwefelsäure.

17. Die jodometrische Methode von Romijn (Zsch. analyt. Chem. **36**, 18) führen W. Fresenius und L. Grünhut (Zsch. analyt. Chem. **44**. 13; Ch. Centralbl. 1905, I, 630) folgendermaßen aus.

25 ccm Formol werden genau in ein tariertes Wägeglas mit eingeriebenem Glasstopfen eingewogen und verlustlos in $^1/_2$-Literkolben übergespült; man füllt zur Marke auf, mißt 5 ccm der Lösung möglichst genau ab, bringt sie in eine Stöpselflasche mit gut eingeriebenem Glasstopfen und fügt schnell 30 ccm N.-Na OH hinzu, die man nur mit dem Meßzylinder abzumessen braucht. Sogleich läßt man unter beständigem Umschwenken aus einer Bürette etwa 50 ccm $^1/_5$ N.-Jodlösung zufließen, bis die Flüssigkeit lebhaft gelb erscheint. Man verstopft die Flasche, schüttelt noch eine halbe Minute lang gut um, säuert mit 40 ccm N.-H_2SO_4 (im Meßzylinder gemessen) an und titriert nach kurzem Stehen — während dessen die Flasche verstopft bleibt — den Überschuß des Jods mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung. Auf einen Jodgehalt des verwendeten KJ und einen Nitritgehalt der Lauge muß man besonders achten. Von Nebenbestandteilen des Formaldehyds, welche die Methode stören könnten, haben Verfasser bisher Aceton und Äthylalkohol nie angetroffen. Beide würden sich durch Jodoformbildung verraten.

Bernhard H. Smith[1]) kommt bei einer vergleichenden Untersuchung der verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Formaldehyds zu folgenden Schlußfolgerungen.

Die Methode von Blank und Finkenbeiner ist besonders für konzentrierte Lösungen geeignet und gibt hier sichere Resultate. Wichtig ist, daß man nach dem Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds einige Minuten wartet, ehe man zurücktitriert.

Das Leglersche Verfahren gibt etwas niedrigere Resultate als die erste Methode. Die Rücktitration erfolgte nach 24 Stunden unter Benutzung von Rosolsäure als Indikator. Der Endpunkt der Titration war nicht scharf.

Die gewichtsanalytische Hexamethylentetraminmethode ist

---

[1]) J. Am. Chem. Soc. **25**, 1028 (1903); Zsch. angew. Chem. **1904**, 303; siehe auch: Z. Péska, Chem.-Ztg. **25**, 743; A. G. Craig, Journ. Americ. Chem. Soc. **28**, 638; O. Blank u. H. Finkenbeiner, Chem.-Ztg. **25**, 794; C. Wällnitz, Zsch. angew. Chem. **1903**, 326.

praktisch unbrauchbar, weil das Hexamethylentetramin beim Trocknen fortwährend an Gewicht abnimmt.

Die Oxydation des Formaldehyds mit Jod nach Romijn und anderen gibt gute Resultate in verdünnten Formaldehydlösungen und ähnlich verhält es sich mit dem Cyankaliumverfahren, das noch die Bestimmung von 1 Teil Formaldehyd in 100000 Teilen Wasser gestattet.

Mit der volumetrischen Bestimmung durch Anilinlösung waren keine Resultate zu erhalten, da der Endpunkt der Titration nicht erkannt werden konnte.

Der Formaldehyd wird in der Farbenindustrie gebraucht zur Herstellung von Diphenylmethanderivaten (Auramin), von Triphenylmethanfarbstoffen (Neufuchsin, Formylviolett, Helvetiablau, Aurintrikarbonsäure) und von einigen Farbstoffen der Akridinreihe.

Bestimmung von Methylalkohol in Formaldehyd.

1. Methode des Vereins für chemische Industrie (Zsch. f. analyt. Chem. 1900, 39, S. 62).

In ein gewogenes 100 ccm-Kölbchen werden 10 g Formaldehyd von höchstens 40 Proz. Aldehydgehalt abgewogen und nach dem Auffüllen mit destilliertem Wasser zur Marke von dieser verdünnten Flüssigkeit 5 ccm mit 100 ccm einer Kaliumbichromatlösung, welche im Liter 29,52 g Kaliumbichromat und 32 g Schwefelsäure (konzentriert) enthält, im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit verdünnt man dieselbe auf 250 ccm und titriert davon 25 ccm unter Zusatz von Jodkalium und Salzsäure mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung. Vor der Titration muß die Lösung mit Jodkalium und Salzsäure 5 Minuten lang geschüttelt werden.

Beispiel: 25 ccm der verdünnten Kaliumbichromatlösung verbrauchten 15,3 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat, welche 0,0752 g Kaliumbichromat entsprechen. Demnach enthält die ganze Lösung (250 ccm) 0,752 g Kaliumbichromat. Angewandt wurden 100 ccm Kaliumbichromatlösung, welche 2,952 g Kaliumbichromat enthalten, also waren zur Oxydation von Formaldehyd, Ameisensäure und eventuell vorhandenem Methylalkohol 2,2 g Kaliumbichromat verbraucht. Eine Analyse des Aldehyds hätte 40,3 Proz. Aldehyd und 0,1 Proz. Ameisensäure ergeben, so wären in 5 ccm, entsprechend 0,5 g Formaldehydlösung, 0,2015 g Formaldehyd und 0,0005 g Ameisensäure vorhanden.

Die 0,2015 g Formaldehyd brauchen zur vollständigen Oxydation	1,32 g $K_2Cr_2O_7$
Die 0,0005 g Ameisensäure brauchen zur vollständigen Oxydation	0,001 g $K_2Cr_2O_7$
Summa:	1,321 g $K_2Cr_2O_7$

Demnach sind für Methylalkohol 2,2—1,321 = 0,879 g Kaliumbichromat verbraucht, entsprechend 0,0953 g Methylalkohol = 19,06 Proz. nach der Formel:

$$CH_3OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = CO_2 + 6H_2O + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3.$$

2. Eine andere Methode, den Methylalkohol zu bestimmen, beruht auf der bekannten Gleichung:

$$2HCHO + NaOH = CH_3OH + HCOONa.$$

Man wiegt 100 g Formol in einen widerstandsfähigen, nicht zu kleinen Rundkolben, fügt 700 g Doppelt-Normalnatronlauge zu, setzt auf den Kolben einen guten Rückflußkühler, der mit Wasser, und darüber einen zweiten Schlangenkühler, der mit Eis gekühlt wird, und erhitzt 2 Stunden zum Sieden. Wendet man nicht große und kalte Kühlgefäße an, so hat man leicht wesentliche Verluste und bekommt zu niedrige Werte für den Methylalkohol. Nachdem der Apparat wieder erkaltet ist, entfernt man den Rückflußkühler und destilliert bei guter Kühlung 300—400 ccm ab. Im Destillat wird der Methylalkoholgehalt durch genaue Bestimmung des spezifischen Gewichtes ermittelt und daraus der Methylalkoholgehalt des angewandten Formols berechnet. Da sich der vorhandene Aldehyd nach obiger Gleichung spaltet, hat man im Destillat erstens den daraus entstandenen Methylalkohol, zweitens den von vornherein vorhandenen Methylalkohol. Aus dem bekannten Gehalt an Formaldehyd berechnet man den ersteren, zieht ihn vom Gesamtmethylalkohol ab und hat als Differenz den im analysierten Formol anwesenden freien Methylalkohol. Das spezifische Gewicht des Destillates muß sehr genau pyknometrisch bestimmt werden, die vierte Dezimale muß noch genau sein und die Berechnung an der Hand einer genauen Tabelle geschehen. Es ist rätlich, eine möglichst reine Lauge anzuwenden. Die Resultate sind meist erträglich richtig, leider aber nicht absolut sicher, weil die Umsetzung manchmal nicht nur nach obiger Gleichung verläuft, sondern aus dem Formol andere Körper, Zucker etc., gebildet werden, was dazu führt, daß man den Gehalt an freiem Methylalkohol zu niedrig findet, z. B. statt 20 Proz. nur 18 Proz. Größer dürfte der Fehler nie werden.

3. Ein drittes Verfahren beruht auf der Bindung des Formaldehyds durch Kondensation mit einem geeigneten Körper, Entfernung des Methylalkohols durch Destillation und Ermittelung des spez. Gewichts im Destillat (R. Gnehm und F. Kaufler, Zsch. angew. Chem. 1904, 673; 1905, 93) und wird folgendermaßen ausgeführt.

40 ccm Wasser werden in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt, dann portionenweise 110 g [1]) sulfanilsaures Natrium (krystallisiert) ein-

[1]) Bei niedrigprozentigen Produkten genügen 90 g sulfanilsaures Natron und 35 ccm Wasser.

getragen und bis zur vollständigen Lösung weitergekocht; darauf wird schnell abgekühlt, der Krystallkuchen mit einem Glasstab etwas zerteilt und genau 20 ccm der zu untersuchenden Formaldehydlösung einfließen gelassen. Man verschließt mit einem Kork und läßt, unter zeitweiligem Schütteln, 3—4 Stunden stehen; will man die Zeit abkürzen, so stellt man den Kolben in ein Wasserbad, das auf 35—40° gehalten wird, wobei die Reaktion in $1^1/_2$—2 Stunden vollzogen ist. Nach dieser Zeit ist der Formaldehydgeruch verschwunden, die Krystalle des sulfanilsauren Natriums sind fast ganz gelöst, und der Inhalt des Kolbens ist ziemlich dickflüssig geworden.

(Wenn das sulfanilsaure Natrium direkt verwendet wird, ohne auf die angegebene Art in feine Verteilung gebracht zu werden, so dauert die Kondensation wesentlich länger.)

Sodann wird der Kolben durch einen Destillieraufsatz mit Glasperlen mit einem langen Röhrenkühler verbunden und der Inhalt auf dem Sandbade oder besser aus einem Ölbade (Temperatur 125—145°) destilliert. Man treibt 30—35 ccm über, spült den Kühler mit Wasser nach und füllt in einem Meßkolben auf 50 ccm auf. Es empfiehlt sich, zur Vermeidung von Destillationsverlusten Kühler und Kölbchen vor der Destillation zu befeuchten, da die ersten übergehenden Tropfen besonders reich an Methylalkohol sind. Als Kühler hat sich derjenige von Sauer und Göckel[1]) recht gut bewährt, da die Vorlage luftdicht angeschlossen werden kann.

Im Destillate wird die Dichte mittels Pyknometer bestimmt; bei den großen Fehlern, die eine von 15° abweichende Temperatur verursacht, muß ein Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer verwendet werden. Der Inhalt des Meßkolbens wird durch Einstellen in Wasser von 10—12° abgekühlt, in das Pyknometer eingegossen und die Temperatur durch Belassen an einem mäßig warmen Orte langsam bis 15° steigen gelassen; sowie diese erreicht ist, wird das Pyknometer mit faserfreiem Filtrierpapier abgetupft, die Abschlußkappe aufgesetzt und nach kurzem Verweilen im Wageraum die Wägung vorgenommen. Vorher wird das Gewicht des leeren Pyknometers und das Gewicht bei Füllung mit destilliertem Wasser von 15° bestimmt. Da die Methode für technische Zwecke bestimmt ist, sind in nachstehender Tabelle die Dichten angegeben, wie sie, bezogen auf destilliertes Wasser von 15°, ohne Reduktion auf den luftleeren Raum erhalten werden. Die erhaltenen Werte sind mit 2,5 zu multiplizieren, da 20 ccm auf 50 ccm verdünnt wurden. Bei der hier angegebenen Arbeitsweise, d. h. ohne Thermostaten und ohne jene Vorsichtsmaßregeln, die bei einer Präzisionsbestim-

[1]) Kühler mit zwei Kühlröhren.

mung notwendig wären, lassen sich die Dichten derart bestimmen, daß die Abweichungen höchstens 0,0001 betragen, somit auch nach der Multiplikation mit 2,5 der hierdurch veranlaßte Fehler unter 0,2 Proz. bleibt. Die genauen spez. Gewichte des verdünnten Methylalkohols sind in der Arbeit von Dittmar und Fawsitt[1]) enthalten und bestätigen nach erfolgter Umrechnung die hier angegebenen Zahlen.

Bezeichnet man mit

P_o das Gewicht des leeren Pyknometers,
P_w das Gew. des P. mit Wasser bei 15°,
P - - - - - - d. Lösung bei 15°,

so ist die Dichte $d\,\frac{15}{15} = \frac{P - P_o}{P_w - P_o}$.

Aus einer Reihe von Dichtebestimmungen von Methylalkohol-Wassermischungen von 0—10 g Methylalkohol auf 100 ccm Flüssigkeit läßt sich empirisch die Formel ableiten:

$$d\,\frac{15}{15} = 1 - 0{,}00189\,p + 0{,}00002\,p,$$

wobei p die Gramme Methylalkohol in 100 ccm bedeutet.

So wurde gefunden:

g Methylalkohol in 100 ccm	$d\,\frac{15}{15}$ berechnet	$d\,\frac{15}{15}$ gefunden
0·2	0·99957	0·99962
0·4	0·99924	0·99923
0·6	0·99887	0·99887
0·8	0·99849	0·99849
0·99	0·99813	0·99808
1·19	0·99777	0·99772
1·59	0·99703	0·99697
1·99	0·99630	0·99638
2·13	0·99605	0·99609
2·38	0·99552	0·99549
3·57	0·99348	0·99352
4·77	0·99141	0·99140
6·36	0·99878	0·99873
7·95	0·98622	0·98622
8·92	0·98549	0·98546
9·54	0·98378	0·98379

[1]) Transact. Roy. Soc. Edinburgh **38**, 509, vergl. Fischer, Jahresbericht 889, 592.

(Nachstehende Tabelle ist nach der angegebenen Formel berechnet; die letzte Dezimalstelle ist nicht vollkommen zuverlässig, wie auch aus Beleganalysen hervorgeht.)

$D\frac{15}{15}$ der verdünnten Methylalkohollösungen.

g in 100 ccm	$d\frac{15}{15}$	g in 100 ccm	$d\frac{15}{15}$	g in 100 ccm	$d\frac{15}{15}$
0·1	0·99981	3·5	0·99360	6·8	0·98805
0·2	0·99962	3·6	0·99343	6·9	0·98789
0·3	0·99943	3·7	0·99325	7·0	0·98773
0·4	0·99924	3·8	0·99308	7·1	0·98757
0·5	0·99905	3·9	0·99291	7·2	0·98741
0·6	0·99887	4·0	0·99273	7·3	0·98725
0·7	0·99868	4·1	0·99256	7·4	0·98709
0·8	0·99849	4·2	0·99239	7·5	0·98693
0·9	0·99831	4·3	0·99221	7·6	0·98677
1·0	0·99812	4·4	0·99204	7·7	0.98661
1·1	0·99793	4·5	0·99187	7·8	0·98646
1·2	0·99775	4·6	0·99170	7·9	0·98630
1·3	0·99756	4·7	0·99153	8·0	0·98614
1·4	0·99738	4·8	0·99136	8·1	0·98599
1·5	0·99720	4·9	0·99119	8·2	0·98583
1·6	0·99701	5·0	0·99102	8·3	0·98568
1·7	0·99683	5·1	0·99085	8·4	0·98552
1·8	0·99665	5·2	0·99069	8·5	0·98536
1·9	0·99647	5·3	0·99052	8·6	0·98521
2·0	0·99628	5·4	0·99035	8·7	0·98505
2·1	0·99610	5·5	0·99018	8·8	0·98490
2·2	0·99592	5·6	0·99002	8·9	0·98475
2·3	0·99574	5·7	0·98985	9·0	0·98460
2·4	0·99556	5·8	0·98968	9·1	0·98445
2·5	0·99538	5·9	0·98952	9·2	0·98430
2·6	0·99520	6·0	0·98936	9·3	0·98415
2·7	0·99502	6·1	0·98919	9·4	0·98400
2·8	0·99484	6·2	0·98903	9·5	0·98384
2·9	0·99466	6·3	0·98886	9·6	0·98369
3·0	0·99449	6·4	0·98870	9·7	0·98354
3·1	0·99431	6·5	0·98853	9·8	0·98340
3·2	0·99413	6·6	0·98837	9·9	0·98325
3·3	0·99396	6·7	0·98821	10·0	0·98310
3·4	0·99378				

Es ist noch zu bemerken, daß im Destillate, dem ein eigenartiger, von dem des Formaldehyds durchaus verschiedener Geruch anhaftet, mit

ammoniakalischer Silbernitratlösung stets ganz kleine Quantitäten an reduzierenden Körpern nachgewiesen werden können. Wie Titrationen mit Permanganat in dem Destillate aus (beinahe) methylalkoholfreiem Formaldehyd erkennen lassen, handelt es sich allerdings nur um geringe Spuren solcher Substanzen. Da sie aber schwerer als Wasser zu sein scheinen, so bedeutet deren Anwesenheit eine kleine Fehlerquelle: sie bewirkt eine geringe Erniedrigung der Resultate um ca. 0,5—0,6 g in 100 ccm Flüssigkeit.

4. H. Bamberger (Zsch. angew. Chem. 1904, 1246) empfiehlt folgende Methode, die etwas höhere und richtigere Resultate liefern soll.

50 ccm Formaldehyd werden mit 140 ccm Natriumbisulfitlösung, welche 1 Mol. $NaHSO_3$ in 200 ccm (also einen kleinen Überschuß) enthält, gemischt, der Kolben mit dicht schließendem Kork verschlossen und 4—5 Stunden, behufs Bildung der Oxymethylensulfosäure, stehen gelassen. Nach Beendigung der Kondensation wird mit Natronlauge genau neutralisiert. Da in diesem Fall nicht alkoholische Phenolphtaleinlösung zugesetzt werden darf, wird gegen Brillantgelbpapier (oder Phenolphtaleinpapier) getröpfelt. Der erste Tropfen überschüssige Lauge wird so genau angezeigt. Hat man aus Versehen etwas übertitriert, so kann man ohne jede Gefahr mit verd. Schwefelsäure oder Bisulfitlösung zurückgehen, bis eben schwach alkalische Reaktion vorhanden ist. Nach der Neutralisation wird der Kolben mit Aufsatzrohr und Kühler verbunden; dann werden aus dem Ölbad ca. 75 ccm Destillat in einen 100 ccm-Meßkolben übergetrieben. Nach dem Auffüllen bestimmt man bei 15° das spez. Gewicht mit der Mohrschen Wage.

5. Zur Bestimmung des Methylalkohols im käuflichen Formaldehyd (M. J. Stritar, Zsch. f. anal. Chem. **48**, 401) eignet sich auch das Jodidverfahren (Zsch. f. anal. Chem. **48**, 387).

Man verdünnt 5 ccm Formalin mit 100 ccm Wasser, übersättigt mit Ammoniak, destilliert 50 ccm in einen 100 ccm-Kolben ab, säuert mit reiner Essigsäure schwach an, füllt zur Marke und unterwirft 5 ccm dem Jodidverfahren.

$AgJ \times 54{,}57 = g$ Methylalkohol in 100 ccm Formalin.

Welche der vorgeschlagenen Methoden die genauesten Werte gibt, ist noch nicht entschieden. Der bequemen Ausführbarkeit und ihrer Billigkeit wegen verdient bis auf weiteres die H. Bambergersche Methode den Vorzug (R. Gnehm u. F. Kaufler, Zsch. angew. Chem. 1905, 93).

10. Phosgen $COCl_2$.

Chlorkohlenoxyd wird zur Darstellung des Michlerschen Ketons, von Krystallviolett, einiger Azofarbstoffe u. a. m. gebraucht und in der

Regel in den Farbenfabriken selbst bereitet. Doch kommt es auch in Bomben oder (bei kleineren Mengen) in Form einer Toluollösung in den Handel.

Zu seiner Gewinnung leitet man ein Gemisch aus gleichen Molekülen Chlor und Kohlenoxyd über Tierkohle.

Phosgen bildet eine erstickend riechende Flüssigkeit von 1,432 spez. Gew. bei 0°, die bei 8,2° siedet. Es ist sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig und wird von kaltem Wasser langsam, von heißem rasch unter Bildung von CO_2 und HCl zersetzt.

Es soll kein Chlor enthalten; demgemäß darf beim Versetzen mit Jodkalium höchstens eine schwache Gelbfärbung, nicht aber eine Ausscheidung brauner Flocken (Jod) auftreten.

11. Jod.

Das Jod kommt hauptsächlich in zwei Formen in den Handel. Das gewöhnliche rohe Jod bildet graphitartige graue Klumpen von krystallinischer Textur, das reinere resublimierte Jod graue glänzende Blättchen. Das Jod wird in der Farbentechnik zur Darstellung blaustichiger Eosine benutzt.

Die vollkommene Flüchtigkeit, sowie die Löslichkeit in Alkohol und Jodkaliumlösung werden häufig als Merkmale der Reinheit angesehen, bieten jedoch keine genügende Garantie, da das rohe Jod häufig Chlorjod, Jodcyan und andere flüchtige Verbindungen enthält. Bei den meisten Jodsorten wird man stets zur quantitativen Bestimmung durch Titration mit Natriumthiosulfat oder Natriumarsenit schreiten müssen.

Man stellt den Titer in bekannter Weise entweder auf reines Jod oder arsenige Säure. Für die Untersuchung löst man etwa 10 g der fein zerriebenen Durchschnittsprobe unter Zusatz der doppelten Menge von reinem Jodkalium zum Liter auf und nimmt etwa 50 ccm für die Analyse. Man fügt Natriumthiosulfat oder Natriumarsenit im Überschuß hinzu und titriert darauf unter Zusatz von Stärkekleister mit $^1/_{10}$ Jodlösung bis zur schwachen Blaufärbung zurück (vergl. Bd. I, S. 136 ff.).

12. Brom.

Dunkelrotbraune, bei 63° siedende und schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigende Flüssigkeit, welche in der Kälte zu bei — 7,3° schmelzenden, metallisch glänzenden Blättchen erstarrt. Sein spez. Gew. beträgt 2,97 bei 0°. In Wasser löst es sich schwierig, leicht in Eisessig und Äther.

Das technische Brom ist meist nahezu rein und kann ohne weitere Untersuchung angewandt werden. Es dient in der Farbentechnik zur Darstellung des Bromäthyls, sowie zur Herstellung der bromierten Fluoresceïne (Eosin etc.).

Der bei weitem größte Teil des Broms wird aus den Staßfurter Mutterlaugensalzen durch Destillation derselben mit Braunstein und Schwefelsäure abgeschieden.

13. Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2.

Das Handelsprodukt ist meist eine 3-proz. Lösung von H_2O_2, die in der Regel mineralische Salze, wie Kochsalz, Chlormagnesium, Natriumsulfat, und Phosphorsäure enthält.

Zur Wertbestimmung wird mit Kaliumpermanganat titriert.

1 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung wird in 300 ccm destillierten Wassers gegeben; man versetzt mit ca. 30 ccm verdünnter Schwefelsäure und läßt unter stetem Umrühren $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung tropfenweise zufließen, bis die rote Farbe eines hineinfallenden Tropfens nicht mehr verschwindet.

1 ccm $^1/_{10}$ K Mn O_4-Lösung = 0,00316 g K Mn O_4-Kryst.
= 0,0017 g H_2O_2.

Häufig wird der Gehalt des technischen Wasserstoffsuperoxyds in Volumprozenten angegeben. Man versteht darunter diejenige Menge Sauerstoffgas, welche 1 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung bei der Zersetzung zu entwickeln vermag. 1 ccm 3-proz. Wasserstoffsuperoxydlösung entwickelt 10 Vol. Sauerstoff; eine solche Lösung wird als 10 vol.-proz. bezeichnet.

Vergl. auch: P. Sisley, Über die Analyse des technischen Wasserstoffsuperoxyds; Revue génér. des Mat. col. 1901, 209; 1904, 167.

Zur Wertbestimmung von ***Natriumsuperoxyd*** vergl. E. Rupp, Arch. Pharm. 1902, **240**, 437; Chem.-Ztg. 1905, 443; H. Großmann, Chem.-Ztg. 1905, 137.

14. Zinkstaub[1]).

Der bei der hüttenmännischen Gewinnung des Zinks als Nebenprodukt abfallende Zinkstaub ist ein Gemenge, welches neben metallischem Zink wechselnde Mengen von Zinkoxyd nebst kleinen Mengen von Blei, Kadmium, Arsen etc. enthält. In der Farbentechnik findet er als sehr energisches Reduktionsmittel vielfache Verwendung.

---

[1]) Vergl. Bd. II, S. 323; ferner: L. de Koninck und M. Grandy (Bull. de l'Assoc. belge des chim. **16**, 284; Chem. C. 1902, II, 1434); Apparat zur gasometrischen Bestimmung des Metalls im Zinkstaub etc. (Bull. de l'Assoc. belge des chim. **17**, 112; Chem. C. 1903, II, 521).

Da das metallische Zink der einzige wirksame Bestandteil ist, so ist eine Bestimmung desselben für die Beurteilung seines Wertes durchaus notwendig. Für diese gibt es verschiedene Wege.

1. Methode von R. Fresenius. Derselbe schlägt vor, den Zinkgehalt aus dem Volumen des mit Säuren entwickelten Wasserstoffs zu bestimmen, Beilstein und Jawein bildeten diese Methode weiter aus.

Ein besonderer Apparat dafür ist von Fr. Meyer beschrieben worden (Zsch. angew. Chem. 1894, S. 131, 435). Man kann dazu aber auch das Azotometer (Bd. I, S. 144), das Nitrometer mit Anhängefläschchen (Bd. I, S. 150) oder das Gasvolumeter (Bd. I, S. 158) benutzen. Ein einfacher Apparat dafür ist von O. Bach beschrieben worden (Zsch. angew. Chem. 1894, 291).

In allen diesen Fällen erfährt man zunächst das Volumen des entwickelten Wasserstoffs, das in bekannter Weise auf 0°, 760 mm Druck und Trockenheitszustand reduziert wird. Bei Annahme des Gewichts 0,08995 g für 1 Liter Wasserstoff und 65,4 für das Atomgewicht des Zinks muß man die gefundene Zahl von ccm Wasserstoff mit 0,002919 multiplizieren, um das Gewicht des verbrauchten Zinks in g zu finden.

2. Bequemer ist entschieden das von Drewsen (Zsch. analyt. Chem. 1880, 50) eingeschlagene Verfahren, welches auf der Tatsache beruht, daß das fein zerteilte metallische Zink eine Lösung von Chromsäure (Kaliumbichromat und Schwefelsäure) ohne Wasserstoffentwicklung nach der Gleichung:

$$2\,Cr\,O_3 + 6\,H = Cr_2\,O_3 + 3\,H_2\,O$$

reduziert. Beschreibung derselben Bd. II, S. 324.

Zu bemerken ist, daß diese, wie alle Methoden, welche auf einer Bestimmung der Reduktionsfähigkeit des Zinkstaubs basieren, durchaus nicht den Gehalt an metallischem Zink richtig angibt.

Das vorhandene Kadmium und Eisen wirken ebenfalls reduzierend auf die Chromsäure und werden hier stets mitbestimmt, da aber der Handelswert des Zinkstaubs allein durch seine reduzierende Wirkung repräsentiert wird, ist dies ziemlich gleichgültig.

G. Klemp (Zsch. f. analyt. Chem. 29, 253) empfiehlt, den Zinkstaub durch Kochen mit einer gestellten alkalischen Lösung von Kaliumjodat zu ermitteln.

Durch Bestimmung des beim Ansäuern ausgeschiedenen Jods ergibt sich die Menge des reduzierten Jodats und die des in Wirkung getretenen Zinks. Der Umstand, daß hier das ausgeschiedene Jod vor der Titration abdestilliert werden muß, macht die Methode wenig handlich.

15. Chlorzink [$ZnCl_2$].

Das wasserfreie Chlorzink bildet harte zusammengeschmolzene Stücke oder trockene pulverige Massen. Es zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfließt zu einer dicklichen, sehr ätzenden Flüssigkeit. Mit Wasser übergossen, erhitzt es sich stark und löst sich schon in etwa 0,3 Teilen zu einem Sirup.

Das feste Chlorzink dient in der Farbentechnik als wasserentziehendes Mittel, z. B. bei der Darstellung des Tetramethyldiamidobenzophenons und des Krystallvioletts. Häufig enthält es eine mehr oder weniger große Menge von Zinkoxychlorid, welches sich beim Eindampfen der Zinkchloridlösung durch partielle Zersetzung bildet. Man erkennt diesen Gehalt an der Ausscheidung von Zinkoxyd, welche das Produkt beim Auflösen in Wasser gibt. Da diese Verunreinigung für manche Zwecke lästig ist, so ist das Produkt in dieser Hinsicht zu prüfen. Man kann im allgemeinen verlangen, daß eine Lösung von 1 Teil Chlorzink in 10 Teilen Wasser noch klar bleibe.

Zur quantitativen Bestimmung löst man 10 g der zu untersuchenden Ware in 100 ccm Wasser und läßt unter Umrühren so lange Normalsäure zufließen, bis die trübe Lösung klar wird. Zur schärferen Erkennung der Endreaktion kann auch Methylorange als Indikator angewendet werden. 1 ccm Normalsäure zeigt 0,10885 g Zinkoxychlorid oder 0,0407 g ZnO an.

Bleibende Trübung oder gar ein schwerer Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst, weist auf Bleigehalt hin.

Man untersucht ferner die Reaktion, ermittelt den Wassergehalt durch Glühen im Porzellantiegel und prüft qualitativ auf Schwefelsäure, Salpetersäure, Eisen und Blei.

In eine ammoniakalische Lösung wird Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung der Metalle eingeleitet, das Filtrat eingedampft und geglüht. Ein etwa verbleibender Rückstand wird auf Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und ähnliche Verunreinigungen untersucht.

Das Chlorzink wird außerdem häufig in Lösung angewandt und dient in dieser Form hauptsächlich, um gewisse Farbstoffe, z. B. Methylenblau, in Form von Zinkdoppelsalzen aus Lösungen abzuscheiden.

Die für diesen Zweck nötigen Chlorzinklösungen werden gewöhnlich direkt durch Auflösen von Zinkabfällen in Salzsäure dargestellt.

Eine Tabelle der spez. Gewichte von Chlorzinklösungen findet sich Bd. II, S. 372.

16. Eisenchlorid.

In der Technik kommt nur das wasserhaltige Eisenchlorid ($Fe_2 Cl_6 + 6 H_2 O$) zur Verwendung. Es bildet gelbbraune Krusten, welche an feuchter Luft zerfließen und sich ziemlich klar in Wasser lösen sollen. Die Lösung ist gelbbraun gefärbt, reagiert sauer und besitzt einen zusammenziehenden Geschmack.

Eine Verunreinigung mit Eisenchlorür verrät sich durch die blaue Färbung, welche die Lösung des Produkts mit Ferricyankalium gibt. Auf Salpetersäure ist darin nach den gewöhnlichen Methoden zu prüfen.

Das Eisenchlorid dient für die Farbentechnik als Oxydationsmittel, z. B. bei der Darstellung des Helvetiablaus, zur Bereitung einer Malachitgrünmarke (wahrscheinlich Eisendoppelverbindung), zur Zersetzung der Violettkupferverbindung u. a. m.

Da dasselbe ein billiges Produkt ist und man keine großen Anforderungen an seine Reinheit stellt, begnügt man sich gewöhnlich mit der qualitativen Prüfung. Für Lösungen gibt das spez. Gewicht genügenden Anhalt. Für diese Berechnung genügt die Tabelle von Franz, Bd. II, S. 367.

Handelt es sich um eine genaue quantitative Bestimmung, so ermittelt man zunächst das Eisen, welches in Form von Chlorür zugegen ist, durch Titration mit Chamäleonlösung; in einer anderen Probe wird der Gesamteisengehalt in analoger Weise bestimmt, nachdem vorerst das Eisenchlorid durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure reduziert worden. Die Differenz entspricht dem als Chlorid vorhandenen Eisen.

17. Bleisuperoxyd [$Pb O_2$][1]).

Das Handelsprodukt stellt ein dunkelbraunes Pulver oder eine braune Paste dar und kann z. B. durch Behandeln einer Bleiacetatlösung mit Chlorkalklösung dargestellt werden.

Je nach den Arbeitsbedingungen gewinnt man das Produkt als lockere oder mehr kompakte Masse, die entsprechend der verschiedenen physikalischen Beschaffenheit sich bei den Oxydationsvorgängen nicht durchwegs gleichartig verhält. Die Erfahrung muß lehren, welcher Qualität im einzelnen Falle der Vorzug einzuräumen ist.

Auf Verunreinigungen wird folgendermaßen geprüft. Eine Probe von einigen Gramm wird mit der 10—12-fachen Wassermenge und etwas verdünnter Salpetersäure gekocht und filtriert. Ein Teil des Filtrates darf mit Silbernitratlösung keine Trübung geben (Abwesenheit von Chlorid), ein anderer Teil wird eingedampft und darf keinen Rückstand zeigen.

[1]) Vergl. auch Bd. II, S. 519.

Ein allfälliger Rückstand wird auf Calcium und Blei geprüft. Zum Nachweis von Schwefelsäure erwärmt man eine Probe mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbikarbonat, filtriert und versetzt das Filtrat mit Salzsäure im Überschuß und mit Chlorbaryum. Eine andere Probe wird in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Masse nach dem Erkalten mit Wasser und einer neuen Menge der zu untersuchenden Substanz behandelt. Färbt sich die Lösung rot, so ist Mangan vorhanden.

Zur Wertbestimmung werden 3—4 g Pulver oder ca. 10 g Paste abgewogen, mit 100 ccm Halbnormaloxalsäure, 150 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und (zum Nachspülen) destilliertem Wasser in einem Literkolben durch 1-stündiges Schütteln zersetzt. Man verdünnt auf 1 Liter, filtriert und titriert in 250 ccm, die mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure und etwas destilliertem Wasser versetzt sind, die überschüssige Oxalsäure durch $^1/_5$ Chamäleonlösung zurück. — Bleisuperoxyd wird zur Oxydation von Leukobasen (Tetramethyldiamidotriphenylmethan) u. a. m. verwendet.

18. Zinnchlorür (Zinnsalz).

Das wasserhaltige Zinnchlorür ($Sn\,Cl_2 + 2\,H_2O$), welches allein in der Technik zur Verwendung kommt, bildet durchsichtige, in Wasser sehr leicht lösliche und an feuchter Luft zerfließliche Krystalle. Das Zinnchlorür oxydiert sich an der Luft ziemlich rasch, indem es sich teilweise in Chlorid, teilweise in ein Oxychlorid verwandelt. Dasselbe scheidet alsdann beim Auflösen in Wasser reichlich Zinnoxyd aus. Reines Zinnchlorür soll sich klar in luftreinem Wasser lösen, doch darf man an ein technisches Produkt kaum so hohe Anforderungen stellen.

Ein beliebtes Verfälschungsmittel für Zinnsalz ist Magnesiumsulfat, welches sich im Ansehen wenig davon unterscheidet. Es ist daher mittels Chlorbaryum auf einen stärkeren Schwefelsäuregehalt zu prüfen. Fällt man eine Probe mit Schwefelwasserstoff aus, so soll das Filtrat beim Verdampfen keinen erheblichen Rückstand hinterlassen.

Den wirklichen Gehalt an Zinnchlorür ermittelt man am besten durch Titration mit $^1/_{10}$ Jodlösung in weinsäurehaltiger, mit Natriumbikarbonat übersättigter Lösung.

Zur Beurteilung seines Wertes ist eine Zinnbestimmung, mit Berücksichtigung der möglichst klaren Löslichkeit, der sicherste Weg.

Nach A. Fränkel (Mitt. d. technol. Gewerbe-Mus., Wien 1892, 223) wird die salzsaure Lösung mit überschüssigem Kaliumbichromat versetzt, dann Jodkalium zugefügt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

Eine Tabelle über das spez. Gew. von Zinnchlorürlösungen findet sich Bd. II, S. 377.

19. Zinnchlorid.

Das wasserhaltige Zinnchlorid ($Sn Cl_4 + 5 H_2 O$) bildet eine zerfließliche Salzmasse und ist in Wasser außerordentlich leicht löslich. Es wird hauptsächlich in der Färberei als ein äußerst wichtiges Beiz- und Beschwerungsmittel angewandt. Es soll frei von Zinnchlorür sein und darf daher eine Quecksilberchloridlösung nicht trüben.

Für eine genaue Wertbestimmung ist auch hier die Bestimmung des Zinngehalts das wichtigste Mittel. Da es jedoch meistens in Lösungen angewandt wird, so begnügt man sich gewöhnlich damit, das spez. Gew. zu bestimmen, aus welchem man den Gehalt nach der Bd. II, S. 378 mitgeteilten Tabelle berechnen kann.

Einen Vorschlag zu einer neuen technischen Zinnbestimmungsmethode, besonders in Pinkbädern, macht O. Geisel (Chem.-Ztg. 1902, 553).

In entsprechend verdünnten Lösungen von Zinnchlorid wird in der Technik die Salzsäure zweckmäßig durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Lauge ermittelt, während das Zinn als $Sn O_2$ gravimetrisch bestimmt wird. Viele führen die Titration so aus, daß sie alles Zinn ausfällen (Überschuß ist zu vermeiden), filtrieren und das Filtrat mit Phenolphtalein weiter titrieren. Handelt es sich z. B. um Pinkbäderanalysen für die Seidenbeschwerung, so verdünnt man jeweils die gleiche abgemessene Menge Pinkbadflüssigkeit auf dasselbe Vielfache. Ändert das Bad sein Zinn- und Säureverhältnis nicht wesentlich, und wird es immer genau auf den gleichen Grad Bé. eingestellt, so braucht man annähernd immer die gleiche Anzahl ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge zur Fällung des Zinns.

Es genügt dann, einmal auszuprobieren, wann eben alles Zinn gefällt ist. Einige Zehntel ccm Überschuß beeinflussen das Resultat kaum merklich, größere Mengen können erhebliche Fehler verursachen.

Einfacher und noch hinreichend genau ist die direkte Titration (ohne Filtrieren) unter Zusatz von Methylorange als Indikator.

Die alte Methode der Zinnbestimmung (Ausfällen der kochenden verdünnten Lösung mit Ammoniumnitrat, Filtrieren, Waschen, naß Verbrennen, Glühen, Wägen) ist ziemlich zeitraubend. Geisel empfiehlt ein Verfahren, das sich auf folgende Beobachtung stützt. In der Zinnchloridlösung, die in 10 ccm 0,075—0,100 g $Sn O_2$ enthält, wird alles Zinn in der Kälte durch Natronlauge quantitativ ausgefällt, bevor noch alle Salzsäure neutralisiert ist. $Sn Cl_4$ bildet mit verschiedenen Farbstoffen anders gefärbte Lacke. Malachitgrün eignet sich hier als Indikator. Gibt man einige Tropfen einer 1-proz. Lösung desselben in Zinnchloridlösung der angegebenen Konzentration, so tritt goldgelbe Färbung mit grüner Nuance auf. Es wird mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge titriert. Da der Um-

schlag in die ursprüngliche blaugrüne Färbung einer Malachitgrünlösung nicht sehr scharf ist, so benutzt man zur Durchführung der Operation ein geräumiges Becherglas, stellt dasselbe auf eine weiße Unterlage und vergleicht die Färbung, die der eben eingefallene Tropfen Lauge hervorbringt, mit der Färbung der umgebenden Flüssigkeit, schüttelt dann und titriert weiter, bis der letzte Tropfen Lauge die Flüssigkeit um keine Nuance mehr blauer färbt.

Bei einiger Übung erhält man gut übereinstimmende Resultate.

Berechnet man nun aus den verbrauchten ccm Natronlauge die Menge $Sn O_2$ nach der Gleichung

$$Sn Cl_4 + 4 Na OH = Sn (OH)_4 + 4 Na Cl,$$

so erhält man Zahlen, die niedriger sind, als die der Wirklichkeit entsprechenden und auf gravimetrischem Wege ermittelten; doch stehen die beiden in einem festen Verhältnis, das etwa folgende Gleichung ausdrückt:

$$7 Na OH + 2 Sn Cl_4 = Sn (OH)_4 + Sn Cl (OH)_3 + 7 Na Cl.$$

Berechnet man nun nach dieser Gleichung das $Sn O_2$ aus den verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge, so erhält man Ergebnisse, die mit denen der gravimetrischen Methode ziemlich gut übereinstimmen.

Bei Salzsäureüberschuß wäre die volumetrische Methode mit Malachitgrün fehlerhaft.

20. Arsensäure.

Die Arsensäure, wie sie in der Farbentechnik zur Verwendung kommt, bildet eine sirupdicke, wäßrige Lösung von einem spez. Gew. von 1,85—2,0. Ihr Gehalt an $As_2 O_5$ schwankt zwischen 60 und 70 Proz. Am häufigsten wird eine Säure von etwa 63 Proz. Gehalt angewandt, welche ein spez. Gew. von gegen 1,95 besitzt.

Die Arsensäure diente fast ausschließlich für den Fuchsinschmelzprozeß, wird aber kaum mehr häufig verwendet. Ihre Beschaffenheit ist für diese Anwendung von großer Wichtigkeit. Sie soll vor allem frei von Salpetersäure sein, welche hier leicht durch die gewöhnlichen Erkennungsmethoden nachgewiesen werden kann. Außerdem darf sie höchstens 0,5—1 Proz. arsenige Säure enthalten. Letztere läßt sich leicht in der durch Natriumbikarbonat abgestumpften Säure durch $^1/_{10}$ Jodlösung messen. Sie soll ferner beim Übersättigen mit Ammoniak ziemlich klar bleiben. Ein starker Niederschlag deutet auf das Vorhandensein von Kalk, welcher sich häufig in der käuflichen Arsensäure in Form des sauren Arseniats vorfindet.

Man begnügt sich in der Regel damit, stets eine Arsensäure von demselben spez. Gew. anzuwenden, von deren annähernder Reinheit man sich durch qualitative Prüfung überzeugt. Eine brauchbare Tabelle für die

Berechnung des Arsensäuregehalts aus dem spez. Gew. war bisher noch nicht bekannt. Eine von H. Schiff zusammengestellte Tabelle umfaßt nur die spez. Gew. von 1 bis etwa 1,7 und ist deshalb für vorliegenden Zweck nicht brauchbar.

Für den speziellen Zweck dürfte die nachstehende, von R. Nietzki aufgestellte Tabelle ausreichen, obwohl dieselbe nicht in allen Stücken auf große Genauigkeit Anspruch macht.

Spez. Gew. bei 16°	Gehalt an As_2O_5 Proz.	Spez. Gew. bei 16°	Gehalt an As_2O_5 Proz.
1·761	56·5	2·003	66·5
1·781	57·4	2·071	67·7
1·803	58·3	2·112	68·9
1·826	59·2	2·157	70·2
1·850	60·1	2·205	71·7
1·875	61·1	2·257	72·9
1·903	62·1	2·314	74·3
1·932	63·5	2·364	75·5
1·964	64·2	2·446	77·4
1·997	65·3		

Da es häufig vorgekommen ist, daß das spez. Gew. der Arsensäure durch Zusatz von Natriumarseniat aufgebessert wurde, so ist vor allem auf ihre fast vollkommene Flüchtigkeit Wert zu legen. Man versetzt die Säure zweckmäßig mit etwas reinem Zucker und erhitzt zu starkem Glühen. Reine Arsensäure darf keinen erheblichen Rückstand hinterlassen.

21. Rauchende Schwefelsäure.

Vergl. darüber die ausführlichen Angaben Bd. I, S. 389 ff.

22. Phosphoroxychlorid [$POCl_3$].

Phosphoroxychlorid wird dargestellt durch Destillation von 1 Teil entwässerter Oxalsäure mit 2 Teilen Phosphorpentachlorid oder durch Behandeln von Phosphortrichlorid mit Kaliumchlorat.

Es bildet eine farblose, lichtbrechende, bei 110° siedende Flüssigkeit von 1,7 spez. Gew.

Auf seine Reinheit wird durch Bestimmung des spez. Gew. und durch fraktionierte Destillation geprüft.

Phosphoroxychlorid wird bei der Darstellung von Viktoriablau, Nachtblau und anderer Farbstoffe gebraucht.

23. Ammoniakflüssigkeit.

Die in der Farbentechnik zur Verwendung kommende Ammoniakflüssigkeit ist von sehr verschiedener Stärke und Reinheit. Das rohe Produkt, wie es bei der Gasfabrikation als Nebenprodukt gewonnen wird, ist meist durch brenzliche Bestandteile stark verunreinigt, welche sich nach dem Neutralisieren mit Säuren durch den Geruch verraten. Ein schwefelhaltiges Ammoniak ist für die meisten Zwecke zu verwerfen. Man weist den Schwefelgehalt leicht durch Bleilösung nach. Für die quantitative Bestimmung des Ammoniaks genügt in den meisten Fällen das spez. Gew. Wo es auf größere Genauigkeit ankommt, ist jedoch die alkalimetrische Titration vorzuziehen. Die Analyse der Ammoniakflüssigkeit und Ammoniaksalze ist Bd. II, S. 690 ff. ausführlich beschrieben.

24. Natriumnitrit [$NaNO_2$].

Die Wertbestimmung des Natriumnitrits kann nur Rücksicht auf das wirkliche $NaNO_2$ nehmen; das stets daneben vorhandene $NaNO_3$ ist für die Zwecke der Farbenfabrikation wertlos. Aus diesem Grunde sind hier die Methoden für Bestimmung des Gesamtstickstoffs (durch das Nitrometer oder sonstwie) unanwendbar. Praktisch angewendet werden heute wohl nur die Chamäleonmethode und die Sulfanilsäuremethode.

Lunge (Zsch. f. angew. Chem. 1891, S. 629) hat diese Methoden in ihren verschiedenen Abänderungen miteinander verglichen und folgende Ergebnisse erhalten. Die ursprüngliche von Feldhaus, wonach man die Chamäleonlösung in eine angesäuerte Lösung von Natriumnitrit einlaufen läßt, bis die rote Farbe stehen bleibt, führt unausbleiblich zu Verlusten durch Zersetzung von salpetriger Säure zu NO und NO_3H, wobei ein Teil des Stickoxyds verloren geht, wie schon der Geruch anzeigt. Daher fallen die Resultate ganz ungleich und erheblich zu niedrig aus. Richtige Resultate werden dagegen erhalten, wenn man nach der von Lunge schon 1877 vorgeschriebenen Methode (vergl. Bd. I, S. 344) so verfährt, daß man die Salpetrigsäurelösung, in diesem Falle eine wäßrige Lösung von Natriumnitrit, in eine bestimmte Menge von Chamäleonlösung einlaufen läßt, die mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und auf 40—50° erwärmt ist, wobei man natürlich langsam einlaufen und gut umschütteln muß; das Ende der Reaktion ist eingetreten, sobald die Rosafarbe eben verschwunden ist. Man verwendet z. B. 20 ccm einer Halbnormal- (oder 100 ccm einer $^1/_{10}$ N.-) Chamäleonlösung, mit Schwefelsäure angesäuert und wie oben erwärmt, und läßt eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser aus einer Bürette einlaufen, bis eben Entfärbung eingetreten ist. Eine genau halbnormale Chamäleonlösung verbraucht pro

Kubikzentimeter $\frac{69{,}09 \times 0{,}004}{16}$ = 0,01727 g wirkliches $NaNO_2$, also 20 ccm des Chamäleons 0,3454 g $NaNO_2$ oder 34,54 ccm einer 1%-igen Lösung von chemisch reinem Natriumnitrit. Hat man in Wirklichkeit n ccm der Nitritlösung gebraucht, so ist der Prozentgehalt des Nitrits $= \frac{3454}{n}$ $NaNO_2$. Die Methode ist auf + 0,1 Proz. genau.

Ebenso genau ist die Methode von Kinnicutt (Proc. Amer. Acad. 1883, 275). Man läßt $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung langsam in neutrale Natriumnitritlösung bis zur bleibenden Rotfärbung einfließen, setzt dann einige Tropfen Schwefelsäure, dann Überschuß von Chamäleon zu, säuert stark an, erhitzt zum Sieden und titriert das überschüssige Chamäleon mit $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure zurück. Gegenüber der Methode von Lunge ist sie umständlicher, ohne genauer zu sein.

In Farbenfabriken ist vielfach eine Methode üblich, wobei man den Diazotierungsprozeß im kleinen nachahmt, indem man Natriumnitritlösung in mit Eis gekühltes Anilin einfließen läßt, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird.

Von verschiedenen Seiten (Schultz, Vaubel) wird die Anwendung von sulfanilsaurem Natron empfohlen. (Zsch. f. Farben- u. Textil-Ch. 1902, 37, 149, 339.)

Zu deren Ausführung werden 14,4375 g sulfanilsaures Natron in 250 ccm gelöst.

1 ccm dieser Lösung entspricht 0,01727 g Nitrit.

50 ccm der Sulfanilatlösung werden auf 250 ccm verdünnt und mit 10 ccm Salzsäure versetzt. Man läßt so lange Nitritlösung (ca. 23 g in 1 l Wasser) zulaufen, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird. Der Moment ist maßgebend, wo beim Auftropfen die Reaktion sofort eintritt und einige Minuten anhält.

Bei dieser Arbeitsart, unter Verwendung eines ganz reinen, schließlich über Schwefelsäure getrockneten Salzes und von stets frischer Stärkelösung (Lunge, Ch.-Ztg. 1904, 501), erhält man Resultate, die mit denjenigen der Chamäleonmethode genügend übereinstimmen. (Vergl. auch Wegner, Zsch. f. anal. Chem. 1903, [42], S. 159.)

(Zur Darstellung eines brauchbaren Salzes wird mehrmals umkrystallisiertes, zwischen Filtrierpapier gut getrocknetes, sulfanilsaures Natrium zwei Tage im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen. (Lunge, Ch.-Ztg. 1904, 501.))

An Stelle von sulfanilsaurem Natron kann nach Vaubel auch p-Toluidin verwendet werden, wenn man in sehr saurer Lösung arbeitet („Die phys. u. chem. Methoden d. quantit. Best. org. Verb." II, 1902, S. 251.)

Technisches Natriumnitrit pflegt 97—98 Proz. $NaNO_2$ zu enthalten.

25. Kaliumbichromat [$K_2 Cr_2 O_7$].

Das Kaliumbichromat ist ein äußerst wichtiges Oxydationsmittel und findet namentlich in großen Mengen für die Alizarinfabrikation Verwendung, wo es zur Überführung des Anthracens in Anthrachinon dient. Über seine Analyse u. s. w. vergl. Bd. II, S. 369.

26. Natriumbichromat [$Na_2 Cr_2 O_7$ oder $Na_2 Cr_2 O_7 + 2 H_2O$].

Das Kaliumbichromat wird gegenwärtig immer mehr durch das wohlfeilere und viel leichter lösliche Natriumbichromat verdrängt. Dasselbe bildet kleine, leichtlösliche, rotgelbe Krystalle, welche an der Luft leicht feucht werden (Bd. II, S. 369).

Da dieses Salz noch weniger Garantie für seine Reinheit bietet als das Kaliumbichromat, ist hier stets eine Chromsäurebestimmung nach der Bd. II, S. 369 beschriebenen Methode vorzunehmen.

27. Schwefelnatrium.

Das Handelsprodukt, $Na_2 S + 9 H_2O$, ist von gelber bis dunkelbrauner Farbe. Die gewöhnlichen Verunreinigungen bestehen aus freiem Alkali und Thiosulfat.

Die volumetrische Bestimmungsmethode von M. Battegay (Zsch. f. Farben- u. Textil-Ch. 1903, 349) beruht auf der Tatsache, daß Zinkthiosulfat in Wasser löslich ist und sich infolgedessen mit Schwefelnatrium zu Zinksulfid umsetzt.

Man versetzt die Lösung des zu analysierenden Schwefelnatriums so lange mit Essigsäure, bis der zugesetzte Indikator, Phenolphtalein, von rot nach farblos umschlägt, so daß kein Zinksalz mehr durch das Alkali absorbiert wird. Alsdann läßt man so lange Zinkvitriollösung ($Zn SO_4 + 7 H_2O$) von bestimmtem Gehalte zufließen, bis alles Natriumsulfid in das unlösliche Zinksulfid verwandelt ist.

Um diesen Augenblick zu erkennen, bedarf man eines gefärbten Indikators, der die Anwesenheit von wasserlöslichem Sulfid anzeigt und welcher mit Zinksulfid in der Kälte nicht reagiert. Diesen Bedingungen genügt das Kadmiumsulfat. Man betupft weißes, dickes Löschpapier (kein gewöhnliches Filtrierpapier) mit einer konzentrierten Lösung von Kadmiumsulfat und bringt Tropfen der titrierten Flüssigkeit auf die eben gemachten Flecke.

So lange Alkalisulfid vorhanden ist, entsteht gelbes Kadmiumsulfid. Man erkennt das Ende der Reaktion nach einiger Übung sehr genau[1]). (Vergl. auch Bd. I, S. 432, 451, Bd. III, S. 720.)

[1]) Siehe auch „Handbuch der Sodaindustrie etc." von Prof. Dr. Lunge, II, 392 (1879); 2. Aufl. II, 480.

Schwefelnatrium wird in großen Mengen zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen und bei deren Anwendung in der Färberei gebraucht.

28. Wasserglas.

Wasserglas wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von Quarzsand mit Soda oder Pottasche oder einem Gemisch von Soda und Pottasche, oder von Quarzsand mit Alkalisulfat oder Alkalichlorid in Gegenwart von Holzkohle, oder durch Lösen von geglühtem und in Wasser abgeschrecktem Feuerstein, oder von Kieselgur in Alkalilauge unter Druck.

Das feste Handelsprodukt stellt weißliche, glasartige Stücke dar; durch Eisengehalt ist es häufig grünlich (Eisenoxydul) oder graugelb (Eisenoxyd) gefärbt.

Vielfach kommt es als Doppelsilikat in Form einer wäßrigen Lösung von 30—33° Bé. (1,26—1,30 spez. Gew.) mit einem Gehalt von über 70 Proz. SiO_2 im Handel vor.

Die Lösungen müssen zur Vermeidung von Kieselsäuregallerte-Ausscheidung unter Luftabschluß aufbewahrt werden.

Die Anwendung ist eine mannigfache: Zusatz zu Seifen, zu Firnissen, für feuersichere Imprägnierung, zur Herstellung von Kunststeinen und Kitten, in der Stereochromie, in der Appretur und Färberei, namentlich auch zum Beschweren von Seide in Verbindung mit Zinnchlorid und Natriumphosphat, beim Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd u. s. w.

Gutes Wasserglas soll sich in warmem Wasser vollständig lösen oder nur einen ganz geringen Rückstand hinterlassen. Die Prüfung hat Rücksicht zu nehmen auf den Gehalt an Kieselsäure, an gebundenem Natron und an Neutralsalzen (wie Kochsalz); auch Alkalisulfid, Blei- und Eisenverbindungen können vorhanden sein.

Der Gehalt von Wasserglaslösungen kann durch Ermittelung des spez. Gew. bestimmt werden.

Die Kieselsäure wird nach dem gebräuchlichen Verfahren, oder dann volumetrisch durch Überführung in Kieselfluorkalium (Stolba, Zsch. f. anal. Ch. 4, 163) oder direkt durch Titration mit Normalsäure (Methylorange als Indikator) bestimmt.

Zur Bestimmung des freien Alkalis und der Hauptbestandteile empfiehlt P. Heermann (Ch.-Ztg. 1904, 879, 883) folgende Verfahren.

Bestimmung des freien Alkalis. Das eine Verfahren beruht auf der Fällung des unveränderten Wasserglases durch Alkohol und Kochsalz und Titration des Filtrates.

(Kochsalz allein fällt das Wasserglas nicht vollkommen aus; Alkohol allein bewirkt die Fällung quantitativ; die entstehende breiige

Masse ist aber nahezu unfiltrierbar. Durch Kombination werden brauchbare Resultate erhalten.)

10 g Wasserglas werden mit 100 ccm gesättigter (neutralisierter) Kochsalzlösung und dann die breiige Masse bis auf 200 ccm mit neutralisiertem Alkohol versetzt. Je 100 ccm des Filtrats titriert man mit $^1/_{10}$ N.-Säure und Phenolphtalein als Indikator.

Oder: 10 g Wasserglas und 100 ccm Wasser werden mit 20 ccm gesättigter Kochsalzlösung, dann mit neutralisiertem Alkohol bis auf 250 ccm versetzt, dann wie oben das Filtrat titriert.

(Nach diesem Beispiel scheint der Kochsalzzusatz innerhalb ziemlich weiter Grenzen zulässig zu sein.)

Beim anderen Verfahren wird mit Baryumchlorid in der Kälte und bei großem Überschuß Baryumsilikat ausgefällt.

10 g Wasserglas werden mit etwa 100 ccm destilliertem kalten Wasser verdünnt. Dieser Lösung setzt man eine kalte Lösung von mindestens 10 g Baryumchlorid in ca. 100 ccm Wasser (also z. B. 100 ccm $^1/_1$ N.-$BaCl_2$-Lösung) in dünnem Strahle unter fortwährendem Schütteln zu. Die Mischung wird auf 250 ccm aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und sofort durch ein trockenes Filter filtriert. Nach Verwerfung der ersten 20—30 ccm werden 100 ccm des Filtrates mit Phenolphtalein als Indikator und $^1/_{10}$ N.-Salzsäure oder -Schwefelsäure titriert. Die verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Säure, mit 0,0775 multipliziert, ergeben den Prozentgehalt des freien Natrons als Na_2O, oder mit 0,1 multipliziert, den Prozentgehalt des freien Natrons an Natriumhydroxyd (NaOH). Da etwa vorhandenes Natriumkarbonat neben dem Silikat als Baryumkarbonat mit ausgefällt wird, so wird auf diese Weise nur das als Ätzalkali enthaltene Natron bestimmt.

Zur Bestimmung der Hauptbestandteile werden ca. 15—20 g Wasserglas mit destilliertem Wasser zu 500 ccm gelöst. Die Lösung soll absolut klar sein und auch bei mehrtägigem Stehen nichts absetzen.

Gebundenes und freies Alkali. 100 ccm obiger Lösung werden mit $^1/_1$ oder $^1/_2$ N.-Salz- oder Schwefelsäure und Methylorange als Indikator titriert. Je 1 ccm $^1/_1$ N.-Säurelösung = 0,031 g Na_2O bezw. 0,04 g NaOH.

Kieselsäure. Weitere 100 ccm der Lösung werden in der Platinschale mit konzentrierter Salzsäure zersetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, mehrmals mit Salzsäure befeuchtet und eingedampft, zuletzt $1^1/_2$—2 Stunden im Trockenschrank bei 120° C. getrocknet, mit warmer, verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert, gut ausgewaschen, getrocknet, stark geglüht und gewogen = SiO_2.

Als Probe auf die Reinheit der Kieselsäure kann diese mit Flußsäure und Schwefelsäure in flüchtige Kieselfluorwasserstoffsäure über-

geführt werden. Ein eventuell verbleibender Rückstand (bei Wiederholung der Operation) wird als Nichtkieselsäure von dem gefundenen Werte in Abzug gebracht.

Kochsalz, Neutralsalze. Das Filtrat von der Kieselsäure wird mit Ammoniak, kohlensaurem Ammonium und oxalsaurem Ammonium versetzt, auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, 24 Stunden stehen gelassen, filtriert, eingedampft, die Ammonsalze durch schwaches Glühen verjagt, bis zum konstanten Gewicht schwach geglüht und gewogen = NaCl u. ä. Dieses kann in Na_2O umgerechnet und, zu dem gebundenen und freien Alkali hinzuaddiert, als Gesamtalkali angegeben werden.

Gebundenes Alkali wird gefunden, indem von der Summe des gebundenen + freien Alkalis letzteres in Abzug gebracht wird.

Ed. Jordis (Ch.-Ztg. 1905, 33) macht darauf aufmerksam, daß dieser Analysengang jedenfalls noch viele Punkte enthält, die der Aufklärung bedürfen, und daß übereinstimmende Resultate nur dann zu erwarten sind, wenn alle Bedingungen genau festgelegt und von allen Untersuchern eingehalten werden. Die Analyse kann nur das Verhältnis und die Menge der Bestandteile und Verunreinigungen in der Lösung angeben. Eine Aussage, wie viel „freies Alkali“ und wie viel „Wasserglas“ vorliege, läßt sich aber darauf nicht begründen. Denn „Wasserglas“ an und für sich ist schon kein feststehender Begriff, sondern bezeichnet ein sehr wechselndes Gemenge von Silikaten. Ein und dasselbe Wasserglas aber enthält je nach Temperatur und Verdünnung verschiedene Mengen „freies Alkali“, weil die Hydrolyse, welche das freie Alkali entstehen läßt, von diesen Umständen abhängt. Die „Fällung des Wasserglases“ beruht darauf, daß durch Alkohol und Kochsalz das Silikat aus der Lösung gewissermaßen ausgesalzen wird, bis auf einen Rest, der gelöst bleibt. Doch besteht dieser Rest nicht aus Alkali allein, sondern daneben bleibt auch Kieselsäure in geringer Menge in Lösung und die Titration zeigt diese Verbindung, nicht aber freies Alkali an. Würde aber selbst alle Kieselsäure ausgefällt werden und tatsächlich nur Alkali gelöst bleiben, so wäre damit noch nichts ausgesagt; denn diese Menge würde viel kleiner sein als die „freie“ der ursprünglichen Wasserglaslösung, weil durch die Zusätze an Kochsalz und Alkohol die Hydrolyse und damit die Menge der Na'- und OH'-Ionen stark verringert worden ist. Außerdem aber enthält jede Wasserglaslösung Karbonate, die nicht mitgefällt werden.

Die Fällung mit Chlorbaryum als Baryumsilikat erfolgt keineswegs glatt; das ausfallende Silikat enthält vielmehr stets Alkali in zum Teil beträchtlichen Mengen eingeschlossen. (Jordis und Kanter, Zsch. f. anorg. Chem. 1903, **35**, 82, 148, 336; 1904, **42**, 418.)

Bei der Titration von Wasserglas ist Phenolphtalein ein durchaus ungeeigneter Indikator, denn alle technischen Wasserglaslösungen enthalten Karbonate, je älter sie sind, um so mehr. Die letzteren zeigt Phenolphtalein aber nicht an. Titrationen mit Methylorange sind dagegen einwandfrei.

Zweite Abteilung.

Die Farbstoffe.

Allgemeines.

Die im Laboratorium vorkommenden Untersuchungen von fertigen Farbstoffen können zweierlei Art sein:

1. Ein seiner Natur und Abstammung nach unbekannter Farbstoff soll auf seine chemische Zusammensetzung und Konstitution hin untersucht und dessen Darstellung ermittelt werden.

2. Ein gegebenes Erzeugnis ist auf seinen Färbewert bezw. auf Nuance, Färbekraft, Reinheit und Echtheit zu untersuchen.

Auch im ersten Falle wird man zunächst das Verhalten des Farbstoffes zur Faser bezw. dessen Färbeeigenschaften festzustellen trachten, weil damit bereits wichtige Anhaltspunkte für die Erkennung des Körpers zu gewinnen sind; erst dann betritt man den Weg der ausführlichen Untersuchung (s. weiter unten).

Zur Kontrolle der Fabrikate in den Farbenfabriken und für die Wertbestimmung der Handelsware greift man beinahe ausnahmlos zum quantitativen Probefärben gegen ein bekanntes Vergleichsobjekt, den sog. „Typ“. Alle sonstigen, zu diesem Zweck gemachten Vorschläge, z. B. das Titrieren mit Natriumthiosulfat oder Chlorkalklösung, die Anwendung von kolorimetrischen Methoden u. s. w., sind für die Praxis wertlos[1]).

Die von den Fabriken in den Handel eingeführten Farbstoffe sind nur in vereinzelten Fällen reine chemische Verbindungen. Gewöhnlich enthalten sie größere oder kleinere Mengen eines indifferenten Verdünnungsmittels, z. B. Kochsalz, Glaubersalz, Dextrin, Zucker etc. Ein Gehalt an ersterem kann von der Fabrikation herrühren; es ist in mehr oder minder großen Quantitäten bei allen Produkten anzutreffen, zu deren Ausfällung Kochsalz verwendet wurde. Sehr oft aber wird es,

[1]) Das Gleiche gilt von der G. Ullmannschen Prüfungsmethode für basische Farbstoffe (Chem.-Ztg. **23**, 1899, 1014). Siehe auch Dr. A. Heinemann; Bemerkungen zu G. Ullmanns Prüfungsmethode (Chem.-Ztg. **24**, 1900, 58).

gleich den andern oben genannten Substanzen, den Erzeugnissen absichtlich beigemischt. Solche Zusätze haben durchaus nicht den Charakter von Verfälschungen, sondern erweisen sich, wie gleich gezeigt werden soll, aus verschiedenen Gründen als notwendig. In der Fabrikation fallen die einzelnen Partien nicht immer in gleicher Stärke und Reinheit aus; das Produkt ist oftmals etwas farbreicher, ein andermal dagegen farbärmer. Der Konsument verlangt nun aber von dem Fabrikanten eine durchaus gleichmäßige Ware. Er will genau wissen, wieviel er von derselben auf eine gewisse Quantität Wolle, Seide etc. nötig hat, um einen bestimmten Farbenton zu erreichen. Dem Fabrikanten bleibt demnach nichts anderes übrig, als die schwächste, aus der Fabrikation hervorgehende Partie als Typ zu benutzen, stärker ausfallende Operationen dagegen durch Hinzumischung eines indifferenten Vehikels auf die Normalstärke zu bringen. Noch weitere Verdünnung erleiden die Farbstoffe häufig, wenn sie in den Kleinhandel, namentlich nach dem Orient übergehen.

Solche Produkte, die mit Rücksicht auf ihre eigenartige Verwendung billig und nicht allzu farbreich sein sollen, enthalten oft nur wenige Prozente an Farbstoff.

Manchmal, namentlich bei ganz teuren Erzeugnissen von hohem Färbevermögen, verlangt der Konsument eine wohlfeilere, wenn auch farbärmere Ware, die ihm nicht zu vermeidende Verluste beim Abwiegen durch die Arbeiter u. s. w. weniger fühlbar werden läßt.

Unter solchen Umständen ist es nun durchaus nötig, daß sowohl Käufer als Verkäufer den Farbstoffgehalt der Produkte vergleichend feststellen können.

Bevor das eigentliche quantitative Färben eingehend besprochen werden kann, ist es nötig, die Umstände kennen zu lernen, unter denen sich die verschiedenen Farbstoffe auf der Faser fixieren.

Im allgemeinen zeigen die Teerfarbstoffe ein direktes Vereinigungsbestreben zu der tierischen Faser, somit zu Wolle und Seide. Der pflanzlichen Faser, z. B. Baumwoll- und Leinenfaser, geht diese Eigenschaft gegenüber vielen Farbstoffen ab. Diese bedarf besonderer Fixierungsmittel, z. B. von Gerbsäure, Tonerde, Zinnoxyd etc., mit denen die Farbstoffe unlösliche Verbindungen, sog. „Lacke", bilden. Einige Pflanzenfasern, z. B. die Jute, besitzen die Eigenschaft, die meisten Farbstoffe ohne solche Beizen zu fixieren. Andererseits gibt es auch viele Farbstoffe, welche sich ohne Beizen auf Baumwolle anfärben lassen.

Die Umstände, unter denen sich die Farbstoffe auf der tierischen Faser fixieren, sind außerdem verschieden. So färben sich die meisten Farbstoffe, deren färbendes Prinzip das Salz einer organischen Base ist, nur im neutralen oder schwach essigsauren Bade aus. Der Zusatz einer

Mineralsäure oder eines sauren Salzes verhindert das Anziehen an die Faser fast vollständig. Zu dieser Gruppe, welche wir als „basische Farbstoffe" bezeichnen, gehört das Rosanilin, ein großer Teil seiner Derivate und andere Farbstoffe. Besitzt der Farbstoff als solcher dagegen den Charakter einer Säure, so ist für das Auffärben desselben die Gegenwart einer Mineralsäure oder eines sauren Salzes nötig. Wir nennen diese Gruppe: „Säurefarbstoffe". Hierher gehören die meisten Sulfosäuren, sowie Phtaleinfarbstoffe. Einige Sulfosäuren, so z. B. die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins, zeigen die Eigenschaft, sich in Form ihrer Salze in schwach alkalischer Lösung mit der Faser zu vereinigen. Es findet alsdann ein viel gleichmäßigeres Durchdringen der Faser statt. In einem sauren Bade kommt dann schließlich der Farbstoff erst zur vollen Entwicklung. Diese Farbstoffe werden als „Alkalifarbstoffe" bezeichnet.

Eine vierte Gruppe bilden diejenigen Farbstoffe, welche niemals allein, sondern stets in Form ihrer meist charakteristischen Metalllacke auf der Faser fixiert werden.

Hierher gehören das Alizarin und seine Analogen, das Gallocyanin, das Coeruleïn, das Galloflavin und andere mehr.

Will man einen Farbstoff behufs seiner Wertbestimmung färben, so sucht man vorerst zu ermitteln, in welche jener Hauptgruppen derselbe gehört, und wählt nun einen Farbstoff von bekannter Stärke und möglichst gleicher Nüance als Typ.

Für diese qualitative, mehr nur orientierende Prüfung dienen folgende Anhaltspunkte.

Direkt ziehende Baumwollfarbstoffe. Ein Streifen Baumwollstoff oder ein kleines Garnsträngchen wird etwa 10—15 Minuten in einer mit ein wenig Seife oder Soda oder Natriumphosphat oder Schwefelnatrium (Schwefelfarbstoffe) versetzten Lösung des Farbstoffes gekocht und darauf gespült. Die Baumwolle ist deutlich gefärbt und das Bad mehr oder weniger erschöpft. Verbleibt eine noch stark gefärbte Lösung, so wird ein zweiter, eventuell ein dritter Baumwolllappen analog behandelt.

Basische Farbstoffe. Versetzt man die Lösung solcher Farbstoffe mit Tannin- und Natriumacetatlösung, so entstehen stark gefärbte Niederschläge; tierische Fasern werden in neutralem Bade in vollen Tönen, Baumwolle nur schwach angefärbt.

In der warmen Lösung wird Wolle, Seide oder tannierte Baumwolle ca. $^1/_4$ Stunde umgezogen; bei Anwesenheit basischer Farbstoffe tritt Färbung ein.

Säurefarbstoffe färben in der Regel Baumwolle nicht oder nur ganz leicht an und liefern auch auf Wolle in neutralem Bade keine

Färbung. Sobald aber zur warmen Flotte ein wenig Schwefelsäure zugefügt wird, so zieht die Wollfaser den Farbstoff rasch an und das Bad ist meist schnell erschöpft. Diese Farbstoffe sind für die Baumwolle ohne Bedeutung, finden aber um so größere Verwendung zum Färben tierischer Fasern.

Beizenfarbstoffe. Werden Baumwolle und Wolle in neutralem, saurem oder alkalischem Bade gar nicht oder nur in mageren Tönen angefärbt, so liegt voraussichtlich ein Beizenfarbstoff vor. Man führt jetzt gebeizte Wolle oder Baumwolle in die warme Farbstofflösung ein, manipuliert während 15—30 Minuten, wäscht aus und gibt eventuell ein Schönungs- (Seifen-) bad.

Vorzüglich eignen sich zu diesen Versuchen Baumwolllappen, die streifenweise mit verschiedenen Beizen bedruckt sind. Man erhält hierbei in einer einzigen, rasch zu Ende geführten Färbeoperation nebeneinander mehrere Lacke, deren Beschaffenheit oft sofort weitgehende Schlüsse auf die Natur und Zusammensetzung des Farbstoffes ermöglicht.

Probefärben. Ein erfolgreiches Arbeiten setzt Vertrautheit mit demjenigen Gebiete der Färberei voraus, in welches die vorzunehmenden Versuche einschlagen; sichere Beurteilung der Resultate hinsichtlich Farbstärke, Nuance, Reinheit u. s. w. ist nur dem geübten Auge möglich.

Für das eigentliche quantitative Färben bedarf man:

1. einiger graduierter Pipetten, Maßzylinder und Maßkolben;
2. geeigneter Färbegefäße: Bechergläser (z. B. konische Hartglasbechergläser von ca. 400 ccm Inhalt)[1]), Porzellanbecher oder Porzellanschalen; Becher oder Schalen aus verzinntem Kupfer von 300—1000 ccm Inhalt, welche direkt über Gas oder im Wasser-, Öl-, Dampf-, Chlorcalcium- oder Glyzerinbad erwärmt werden;
3. der nötigen Anzahl an Glasstäben von ⌐⌐- oder ⌒-Form zum Aufhängen und Umziehen der Stränge.

Um ein gleichmäßiges Erwärmen zu erzielen, ist es zweckmäßig, mehrere Färbegefäße in einem rechteckigen oder runden Blech- oder Kupferkasten zu einer Färbebatterie zu vereinigen.

Einrichtungen dieser Art sind von Marshall (Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, 909 und 996), von Whiteley (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, 521), von Hummel (Handbuch d. Färberei von Knecht, Rawson und Löwenthal, 1895, 1002), von S. Kapff (Färber-Ztg. 1898, 357; zu beziehen durch Heinr. Emonds, Aachen) u. a. beschrieben bezw. konstruiert worden.

---

[1]) Dr. R. Lepetit, Färber-Ztg. 1893/94, S. 183 (von Max Kähler und Martini in Berlin zu beziehen).

Eine einfache und praktische Vorrichtung zeigt Fig. 109. Diese besteht aus einem reckteckigen Kupferkasten mit 4 Eisenfüßen und ist zum gleichzeitigen Einstellen von 6 Porzellanbechern (Fig. 110) eingerichtet. Die letzteren sitzen nicht direkt auf dem Boden des Bades, sondern auf einer, mehrere Zentimeter über demselben angebrachten, durchlochten Kupferplatte auf. Als Wärmeflüssigkeit kann Wasser, Glyzerin u. s. w. benutzt werden. Das Erhitzen geschieht durch Gas oder durch indirekten Dampf. Im letzteren Falle ist zwischen dem Boden des Gefäßes und der Siebplatte eine geschlossene Dampfschlange eingesetzt.

Wo regelmäßig viele Färbungen gleichzeitig zu machen sind, wird man mit Vorteil größere Bäder mit 8—12 Löchern herstellen lassen, ja unter Umständen mehrere solcher Kupfergefäße auf einem passenden Gestelle derart nebeneinander placieren, daß eine gute Übersicht und rasches Arbeiten möglich wird. Eine derartige Anordnung ist aus Fig. 111 u. 112 ersichtlich.

Fig. 109.

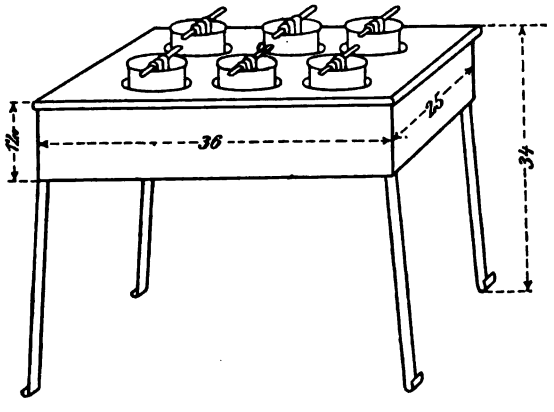
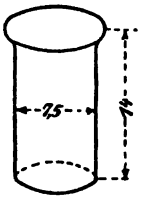


Fig. 110.



In Fällen, wo schon geringe Temperaturdifferenzen einen Einfluß auf das Endresultat auszuüben vermögen, wird man gut tun, ein Bad von kreisrundem Querschnitt zu wählen und zwischen Boden und Siebplatte ein Flügelrad einzulegen, durch dessen Drehung ganz gleichmäßiges Erwärmen zu erreichen ist.

Für die Ausführung vergleichender Färbeversuche sind folgende allgemeine Regeln zu beachten:

1. Die zu färbende Faser muß von der gleichen Art sein, wie diejenige, auf welche man den Farbstoff im großen anwenden will. (In manchen Fällen sind auch abweichende Verfahren zulässig; so können oft basische Farbstoffe, um das Beizen der Baumwolle mit Tannin zu umgehen, auf Seide oder Wolle ausprobiert werden.)

2. Das Färben, bezw. das Beizen und alle anderen Operationen müssen sich möglichst genau den Verhältnissen anpassen, welche im Großbetriebe in Betracht fallen.

(Dabei ist allerdings zu erwähnen, daß es nicht immer möglich ist, alle Bedingungen gleich zu halten; beim Laboratoriumsversuch wird oft ein schnelleres Aufwärmen eintreten, die Ware kommt meist mehr mit den Gefäßwänden in Berührung, die Verhältnisse bezüglich Luftzutritt sind andere u. s. w. Ferner ist zu beachten, daß im Färberei-

Fig. 111.

betrieb Bäder öfters längere Zeit benützt werden, indem man jeweilen vor dem Aufstellen einer neuen Partie Ware eine entsprechende Menge frischer Farbstofflösung zugibt. Dies kann namentlich dann zu Differenzen mit den Resultaten der Probefärberei führen, wenn Farbstoffmischungen vorliegen, deren einzelne Bestandteile ein ungleichartiges „Ziehen" veranlassen.)

3. Die zu prüfende Ware ist in der Regel mit einem Muster von bekanntem Gehalt, dem sogen. Typ, zu vergleichen, der jedesmal mit und neben der zu untersuchenden Ware ausgefärbt werden muß.

4. Damit das Bad möglichst ausziehe und weil hellere Färbungen leichter zu beurteilen sind, muß die angewendete Farbstoffmenge im Verhältnis zur Faser nicht zu groß sein.

Für die Herstellung der Färbungen benutzt man folgendes Material:

Baumwolle, meist in Strangform, manchmal auch als Gewebeabschnitte (Lappen), selten in Gestalt loser Fasern. Sind Beizenfarbstoffe auszuprobieren, so empfehlen sich die schon oben erwähnten, mit verschiedenen Beizen bedruckten Kattune (sogen. Alizarinlappen);

Fig. 112.

Wolle, am besten das sogen. Zephyrgarn, manchmal auch Flanellappen;

Seide in Strangform.

Hier und da wird sich auch die Notwendigkeit einstellen, auf gemischten Geweben, z. B. auf Halbseide, oder dann auf anderem Fasermaterial, wie Jute, Ramie u. s. w. auszufärben.

Für jede Versuchsreihe werden nun vom gewählten Fasermaterial gleiche Mengen, z. B. 5 g abgewogen, also gleich schwere Stränge oder Lappen u. s. w. ausgewählt. Die letzteren werden durch Ein-

schneiden kleiner Löcher an den Enden kenntlich gemacht; Stränge durch Bindfaden mit verschieden großer Zahl Knoten.

Andererseits wägt man von dem zu untersuchenden Farbstoff 0,1 bis 1 g ab, löst in heißem Wasser und verdünnt auf 100 ccm. Manchmal, aber selten, muß Alkohol zum Lösen angewandt werden.

Eine gleiche Lösung wird vom Typ und etwaigen anderen Vergleichsmustern hergestellt.

Je nach dem Zweck, den man erreichen will, kann die Weiterführung der Arbeit sich etwas abweichend gestalten.

Wird ausschließlich beabsichtigt, unter verschiedenen, zum Ankaufe offerierten Produkten das beste auszuwählen, so färbt man gleiche Gewichtsteile der Faser mit äquivalenten Werten der verschiedenen Muster, d. h. man wiegt im Verhältnis zum Preise ab

z. B. 1 g eines Produktes zu 9 Fcs.
0,9 - - - - 10 -

Diejenige Probe, welche die besten Resultate liefert, entspricht natürlich der billigsten Ware, was auch deren Preis sein mag.

Oder man gibt gleiche Volumina, z. B. 10 ccm, der mit dem zu untersuchenden Muster einerseits und dem Typ andererseits hergestellten Lösung ins Färbebad, in welchem das bereits gleichmäßig benetzte Fasermaterial sich befindet, und färbt aus. Schon vor Beendigung der Operation erkennt man bei einiger Übung erheblichere Stärkedifferenzen. Sind solche vorhanden, so fügt man zu der schwächeren Probe noch so viel abgemessene Farbstofflösung zu, bis zum Schlusse beide Färbungen genau dieselbe Stärke zeigen.

Bei dieser Vergleichung muß man die beiden Stränge gleichzeitig aus dem Bade ziehen, da sonst der verschiedene Feuchtigkeitsgrad derselben eine richtige Beurteilung sehr erschwert. Die Stränge werden darauf in Wasser gewaschen und getrocknet und, da häufig erst im trockenen Zustande feinere Unterschiede zutage treten, nochmals genau verglichen.

In der Regel, und namentlich wenn mehrere Farbstoffproben von voraussichtlich verschiedener Intensität gleichzeitig zu untersuchen sind, wird folgendes Verfahren am schnellsten zu sicheren Resultaten führen. Vom Typ werden mehrere Färbungen von verschiedener, aber genau bekannter Stärke hergestellt. Man gibt z. B. soviel von der Typ-Lösung zu drei abgewogenen Strängen, daß eine ein-, eine anderthalb- und eine zwei-prozentige Färbung entsteht. Es wird nun im allgemeinen nicht schwer halten, von den Lösungen der zu prüfenden Produkte ein genau gemessenes Quantum von solchem Farbstoffgehalt in die bezüglichen Bäder zu bringen, daß die resultierenden Färbungen mit einer der drei Typ-Färbungen gleiche Stärke zeigen. Trifft dies nicht zu, so

hat die Untersuchung wenigstens Annäherungswerte geliefert, ist aber noch nicht endgültig erledigt. Die Probefärbungen werden nun ihrer Stärke nach zwischen der 1- und $1^1/_2$-, der $1^1/_2$- und 2-proz. Typ-Färbung oder jenseits dieser Grenzen liegen, d. h. sie werden schwächer als die 1-proz. oder stärker als die 2-proz. Typ-Färbung ausgefallen sein. Unter Berücksichtigung der gewonnenen Anhaltspunkte wird ein neuer Versuch vorbereitet. Es sei z. B. die Färbung eines der zu untersuchenden Farbstoffe stärker als die $1^1/_2$-proz. und schwächer als die 2-proz. Typ-Färbung. Vom Typ werden nun wieder zwei Proben mit gleichen Intensitäten ($1^1/_2$- und 2-proz.) angesetzt; vom zu prüfenden Objekt stellt man eine oder zweckmäßig auch zwei Färbungen her, indem man im letzteren Falle das eine Mal etwas mehr, das andere Mal etwas weniger (gemessene) Farbstofflösung zugibt als beim ersten Versuch. Bei einiger Übung wird man die Verhältnisse so treffen, daß die Ergebnisse der zweiten Operation eine sichere Beurteilung ermöglichen. Wäre dies wider Erwarten nicht der Fall, so müßte eine dritte Probe unter Anlehnung an die letzten Resultate in Aussicht genommen werden.

Das richtige Einstellen zweier Färbungen erfordert ziemlich viel Übung, vor allem aber einen gut ausgeprägten Farbensinn. Mit Hilfe dieser Eigenschaften wird man bei einigen Farben noch eine Stärkedifferenz von 1 bis 2 Proz. herausfinden. Auch wird man die Stärkedifferenzen soweit annähernd taxieren lernen, daß man bei einer zweiten Färbung das richtige Verhältnis sofort trifft. Die Fehlergrenzen sind übrigens je nach der Natur des Farbstoffes sehr verschieden. So ist z. B. die Bestimmung von rein gelben Farbstoffen die am wenigsten genaue. Außerdem ist man leicht großen Täuschungen ausgesetzt, wenn die Farbstoffe in Reinheit und Nuance voneinander abweichen.

Reinheit und feinere Unterschiede in der Nuance können nur durch Vergleichung von genau gleich starken Ausfärbungen sicher beurteilt werden, denn viele Farbstoffe ändern mit der Intensität der Färbung ihre Nuance derart, daß die Nichtbeachtung dieses Umstandes leicht zu groben Täuschungen führen kann. So sehen starke Färbungen mit gelben Farbstoffen rotstichiger aus als schwächere u. s. w.

Die Betrachtung der Färbemuster behufs Beurteilung soll unter gleichen Beleuchtungsverhältnissen geschehen.

Recht schwierig sind in der Regel diejenigen Farbstoffe zu taxieren, die, wie der technische Ausdruck lautet, „nicht ganz ausziehen", bei deren Verwendung in der Färberei somit stets ein Teil im Bade verbleibt. Man greift dann zu folgenden Auskunftsmitteln. Nach Beendigung der Färbeoperation taucht man in jede Flotte einen Streifen weißen Filtrierpapiers oder einen weißen Baumwolllappen ein, läßt den Überschuß abtropfen, trocknet und vergleicht die gefärbten Papier- oder Stoffstücke.

Empfehlenswerter ist die Herstellung sogenannter „Nachzüge". Zu diesem Zwecke wird in den nur partiell erschöpften Färbebädern eine zweite Färbeoperation (wenn nötig eine dritte) mit gleichen Gewichtsteilen an frischem Fasermaterial unter denselben Bedingungen wie beim ersten Versuche ausgeführt. Diese zweiten (bezw. dritten), schwächeren Ausfärbungen (Nachzüge) werden unter sich verglichen.

Manchmal gibt ein bruchweises Färben wertvolle Aufschlüsse über die allfällige Anwesenheit mehrerer Farbstoffe, von fremden Substanzen oder Verunreinigungen. Man gibt ins Färbebad ein erstes Stück Stoff, welches das Bad nicht zu erschöpfen vermag, dann ein zweites u. s. w. Stück, bis die Flotte vollständig ausgezogen ist. Ist der Farbstoff rein, so zeigen die verschiedenen Lappen gleiche Nuancen, wenn sie auch in der Intensität abweichen. (Ist nur vom geübten Auge zu beurteilen. S. oben.)

Über die mannigfachen Einzelheiten, die beim Färben des verschiedenartigen Fasermaterials mit den zahlreichen Gliedern der Teerfarbstoffreihe zu beobachten sind, ist hier nicht der Ort, eingehend zu berichten. Folgende Erörterungen werden als allgemeine Wegleitung für die befriedigende Durchführung der meisten Versuche genügen.

Ausfärbungen auf Seide. Für das Probefärben wird in der Regel abgekochte Seide, sog. „Cuite" verwendet und zwar, da die meisten Farbstoffe diese Faser direkt färben, in ungebeiztem Zustande. Vor dem Einlegen ins Färbebad wird sie immer angenetzt. Meist genügt ein Bad aus Wasser, das mit Essigsäure oder Schwefelsäure versetzt ist; manchmal verwendet man „Bastseife"[1]) ($^1/_6$ bis $^1/_3$ des Volumens vom anzuwendenden Wasser) und gießt in diesem Falle die abgemessene Bastseife zuerst ins Färbegefäß, erwärmt, setzt die nötige Menge Essigsäure oder Schwefelsäure zu („die Bastseife wird gebrochen"), füllt mit Wasser auf, gießt die Farbstofflösung hinein und stellt nach gutem Mischen die Seide auf. Nach mehrmaligem Umziehen wird der Strang wieder aufgelegt, das Bad kochend gemacht, die Seide wieder ins Bad gebracht und unter häufigem Umziehen fertig gefärbt. Darauf gibt man auf einem anderen Bad ein- oder zweimal reines Wasser, zieht behufs Auswaschens mehrmals um und „aviviert" zum Schluß auf frischem Wasser, das mit Essigsäure oder Schwefelsäure ganz schwach angesäuert ist. Nach mehrmaligem Umziehen wird ausgerungen und getrocknet.

---

[1]) Bastseife ist die beim Entschälen der Seide gewonnene Flüssigkeit und stellt eine Lösung von Sericin in Marseillerseifenlösung dar. Ein Zusatz zum Färbebad bewirkt nicht zu rasches Ziehen und egaleres Färben, zugleich wird die Seide mehr geschont und erhält höheren Glanz.

Die meisten Anilinfarben werden auf heißer Flotte gefärbt; die Temperatur wird nach und nach bis zum Siedepunkt gesteigert. Manche Farben, z. B. die Eosine, geben lebhaftere Nuancen, wenn sie nicht so heiß ausgefärbt werden.

Gewisse Farbstoffe (Fuchsin, Methylviolett etc.) sind auch aus neutralem Bade zu färben.

Nur wenige Farbstoffe werden auf fetter Seife ausgefärbt. Für solche bereitet man das Bad durch Versetzen von heißem, destilliertem Wasser mit so viel Marseillerseife, daß ein leichter Schaum entsteht. Es wird dann heiß ausgefärbt, gut gewaschen und aviviert.

Für die Prüfung von Alizarin und anderen Beizenfarbstoffen muß die Seide entsprechend vorgebeizt werden.

Zum Beizen mit Tonerde bringt man die Faser z. B. auf ein Bad von abgestumpftem eisenfreien Alaun, zieht mehrmals um, läßt etwa 12 Stunden in der Beize liegen, ringt aus, zieht in kalter Wasserglaslösung von 1° Bé. kurze Zeit um, windet aus und geht nach dem Auswaschen direkt ins Färbebad, das aus 1 Tl. Bastseife und 5 Tl. Wasser besteht und mit Essigsäure gebrochen ist. Die Temperatur wird langsam zum Kochen getrieben und etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden auf dieser Höhe gehalten; dann folgt spülen, seifen und avivieren.

In ganz analoger Art kann mit Chromchlorid 20° Bé. (Badische Anilin- und Sodafabrik) oder mit Chrombeize G A III 20° Bé. (Farbwerke Höchst) verfahren werden.

Ausfärbungen auf Wolle. Es werden meistens Zephirgarnstränge oder Flanelllappen in gut gereinigtem (entfettetem) Zustande benutzt. Das Material wird in lauwarmem Wasser angenetzt, aufgelegt und, nachdem die Farbstofflösung zugesetzt, ins Bad zurückgegeben. Unter fortwährendem Umziehen erhitzt man allmählich zum Kochen und unterhält diese Temperatur während $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde. Für manche Farbstoffe ist es vorteilhafter, die Operation bei etwas niedrigerer Temperatur auszuführen.

Farbstoffe, welche aus neutralem Bade färben, können ohne Zusatz oder mit 10—20 Proz. Glaubersalz gefärbt werden; für Säurefarbstoffe verwendet man ein saures Bad (5 Proz. Schwefelsäure und 10—20 Proz. Glaubersalz oder 10—15 Proz. Weinsteinersatz [Natriumbisulfat]; oft ist eine Beigabe von Alaun oder Chlorzinn von Vorteil).

Liegen Beizenfarbstoffe vor, so wird die Wolle in der Regel mit Kaliumbichromat (3 Proz.) und Weinstein ($2^1/_2$ Proz.) oder Milchsäure (1—2 Proz.), bezw. mit Fluorchrom (4 Proz.) und Oxalsäure (1 Proz.) während etwa $1^1/_2$ Stunden angesotten, gewaschen und auf das laue Färbebad gebracht. Unter Umziehen treibt man die Temperatur langsam zum Kochen und kocht etwa $1^1/_2$ Stunden fort.

Für manche Farbstoffe ist ein Ansieden nicht notwendig; man gibt die Beize (Alaun, Kaliumbichromat, Fluorchrom etc. mit allfälligen Hilfssubstanzen) direkt ins Färbebad (Einbad-Verfahren).

Ausfärbungen auf Baumwolle. Die Baumwolle wird in der Regel in Strangform angewendet. Sie soll gut ausgekocht und gewaschen werden; für helle, lebhafte Farben ist gebleichtes Material erforderlich.

Substantive Farbstoffe (Benzidin-Farben) werden unter Zusatz von 20—50 Proz. Kochsalz oder Glaubersalz, von Pottasche (5 Proz.). Schmierseife (5 Proz.), Kernseife (3 Proz.), Soda, phosphorsaurem Natron, Wasserglas oder Gemischen dieser Substanzen ausgefärbt.

Man geht bei 50—60° ins Färbebad ein, erwärmt im Laufe von $^1/_2$ bis 1 Stunde unter Umziehen zum Kochen, ringt aus und trocknet. Manchmal wird vor dem Trocknen gewaschen, oft die Ware geseift und in anderen Fällen mit Lösungen von Kupfervitriol oder Kaliumbichromat nachbehandelt.

Schwefelfarbstoffe werden aus einem heißen alkalischen Bade (Schwefelnatrium, Natronlauge, mit Kochsalz, Soda etc.) gefärbt.

Für basische Farbstoffe wird die Baumwolle mit Tannin gebeizt. Die Stränge werden zu diesem Zwecke in einer Lösung von 2—5 Proz. Tannin bei etwa 50—70° kurze Zeit umgezogen, ca. 6 Stunden (am besten über Nacht) in der Beize liegen gelassen, wieder umgezogen und darauf in einem lauen Brechweinsteinbad (2—3 Proz.) während 15 Minuten hantiert.

Die gut gewaschene Ware wird auf lauwarmem Bade ausgefärbt. Dauer $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden.

Beizen mit Tonerde. Die Baumwolle wird in einer Lösung von basisch schwefelsaurer Tonerde umgezogen, etwa 5 Stunden ins Bad eingelegt, nach dem Ausringen 20 Minuten durch eine laue Lösung von Soda oder Wasserglas oder phosphorsaurem Natron genommen, ausgewaschen und auf dem lauen, allmählich auf 90—95° erwärmten Färbebade (während 1—$1^1/_2$ Stunden) ausgefärbt. Nach vollständigem Spülen gibt man oft eine Avivage (z. B. Seifenbad).

Beizen mit Chrom. Die Stränge werden 4 Stunden in Chlorchrom von 20° Bé. eingelegt, ausgerungen, gespült und gefärbt. Für dunkle Färbungen wird die Operation wiederholt.

Oder man benutzt die Beize G A I der Höchster Farbwerke, legt die Ware 12 Stunden hinein und bringt nach dem Abwinden in eine Lösung von 30 g Sodasalz in 1 l Wasser bei 60° C. während einer halben Stunde, spült und färbt aus.

Die wahren Beizenfarbstoffe, wie Alizarin etc., sind meistens schwerlöslich und werden nur im Färbebade suspendiert. Sie müssen stets in ganz neutralem oder schwach essigsaurem Bade gefärbt werden, und die

Alkalität des angewandten Wassers ist deshalb vorher stets mittels Essigsäure zu korrigieren. (Für ihre Ausfärbung benutzt man sehr oft die bereits oben erwähnten streifenförmig mit verschiedenen Beizen bedruckten Kattune [Alizarinlappen]. Die Ausfärbung selbst ist durch anhaltendes Kochen zu bewerkstelligen.)

Druck-Versuche

werden stets den im großen befolgten Verfahren nachgebildet. Der Raum gestattet es nicht, auf die Details näher einzugehen; es kann daher nur das Prinzip wiedergegeben werden.

In der Kattundruckerei werden Farbstoffe verwendet, welche entweder mit Tannin oder mit Metalloxyden unlösliche Lacke bilden. Es sind dieses die basischen Farbstoffe und die eigentlichen Beizenfarbstoffe (Alizarin, Oxazine etc.).

Erstere werden unter Zusatz von verdünnter Essigsäure und Tannin oder von Tanninweinsäure (d. h. eine Lösung von 50 Tl. Tannin und 5 Tl. Weinsäure in 50 Tl. Wasser) mit einem Verdickungsmittel angerührt, bei letzteren wird an Stelle des Tannins Tonerde-, Chrom- oder Eisenacetat (oder auch Tonerderhodanat) zugesetzt.

Man druckt auf, trocknet und dämpft. Wo die Muster nicht mit den Stücken behandelt werden können, benutzt man kleine stehende oder liegende Kupfer- oder Eisenblechkessel (siehe Fig. 113 u. 114) als Dämpfapparate. Durch das Dämpfen wird hauptsächlich die zugesetzte, aber auch die in den Metallacetaten enthaltene Essigsäure verjagt. Dabei geht der Farbstoff mit dem Tannin oder mit dem zurückbleibenden Metalloxyd die Lackbildung ein und wird dadurch auf der Faser fixiert. Nach dem Dämpfen wird gewaschen und bei ca. 50° geseift.

Die mit Tannin hergestellten Muster erhalten vor dem Waschen ein Brechweinsteinbad bei 60° C. (5 bis 10 g Brechweinstein in 1 l Wasser).

Wie bei den Ausfärbungen, so wird auch in der Probedruckerei der Typ zur Untersuchung mitgenommen; die erhaltenen Druckmuster werden miteinander verglichen. Während Nuance und Reinheit meist mit hinlänglicher Schärfe zu beurteilen sind, gelingt es nur dem gut Geübten — brauchbare Einrichtungen vorausgesetzt — auch die Stärkeverhältnisse in der erforderlichen Genauigkeit zu ermitteln. Bieten die Resultate nicht hinreichende Garantie für Zuverlässigkeit, so wird man die letztere Frage besser auf dem Färbewege zu entscheiden suchen.

Für Wolldruck-Versuche verwendet man Flanell in gut gereinigtem Zustande. Vor dem Druck wird die Ware „gechlort", d. h. man zieht sie durch ein verdünntes Chlorkalk- oder Chlornatronbad, passiert darauf durch verdünnte Säure, spült gut, trocknet und druckt.

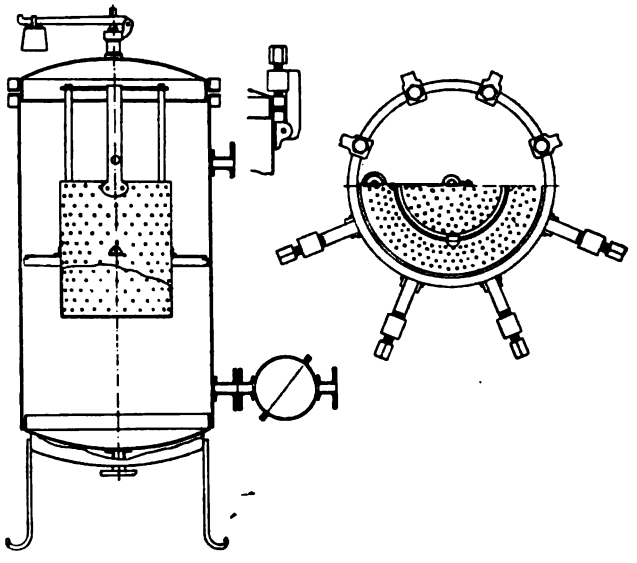
In manchen Fällen präpariert man die Wolle mit einer Lösung von zinnsaurem Natron und nachfolgendem Säurebad oder mit Aluminiumacetat.

Die Druckfarben bestehen aus der verdickten Farbstofflösung und etwas Essigsäure oder Weinsäure oder Oxalsäure. Für eigentliche Beizenfarbstoffe (z. B. Alizarin) muß natürlich noch die entsprechende Metallbeize zugegeben werden.

Die Fixation geschieht durch Dämpfen, aber meist ohne Druck.

Seide wird direkt mit der verdickten Farbstofflösung, welche etwas freie Säure enthält, bedruckt.

Fig. 118.



Echtheitsproben.

(Vergl. auch H. Lange: „Leitende Gesichtspunkte bei Prüfung auf Echtheit etc." (Färber-Ztg. **14**, 269); ferner G. v. Georgievics: „Wie sollen Farbstoffe auf ihre Echtheit geprüft werden?" (Zsch. f. F. u. Textil-Ch. 1902, 656).)

Außer der Farbstärke ist häufig die Widerstandsfähigkeit der Farbstoffe in Form ihrer Färbungen gegen die Wirkung von Wasser, Alkalien, Säuren, des Sonnenlichts u. s. w. zu prüfen.

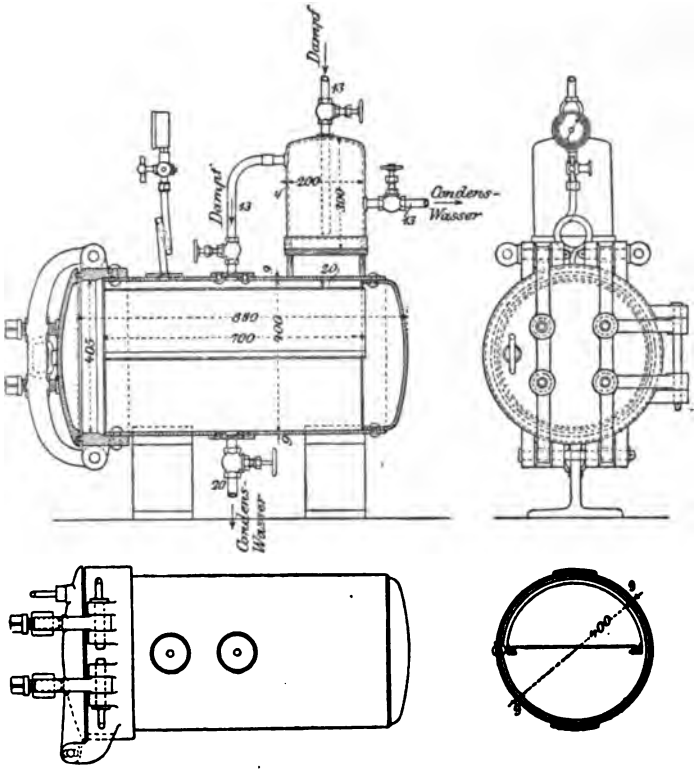
Es kann dies in folgender Art geschehen.

Wasserechtheit. Zu dieser und den folgenden Proben wird am besten Garn (oder loses Fasermaterial) verwendet, dasselbe mit unge-

färbtem Garn zu einem Zopf verflochten und in diesem Zustande während einiger Zeit, z. B. über Nacht, in Wasser eingelegt. Letzteres soll sich nicht färben und das in den Zopf eingezogene ungefärbte Garn soll weiß bleiben.

Seifen- bezw. Waschechtheit. Ein nach voriger Angabe bereiteter Zopf wird etwa $^1/_4$ Stunde in einem Seifenbade ($^1/_2$—1-proz. Lösung von Marseillerseife) bei 50—60° umgezogen. Erträgt der Farbstoff

Fig. 114.



iese Behandlung gut, so wiederholt man den Versuch in kochendem eifenbade. Farbstoffe, welche für die Kattundruckerei bestimmt sind, üssen ein längeres Seifen bei etwa 60° ertragen, ohne merklich abunehmen.

Ist unversponnene Baumwolle zu prüfen, welche für die Herstellung on halbwollenen Geweben bestimmt ist, so wird sie mittels Handkratzen it weißer Wolle vermischt und darauf in eine 50° warme Lösung von

etwa $^1/_2$ Proz. Schmierseife während $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde eingelegt. Darauf wird gut gewaschen und die Beschaffenheit der Wollfaser, der Baumwollfaser, der Seifenlösung und des Waschwassers geprüft.

Die Walkechtheit ist namentlich für die Farbstoffe von Wichtigkeit, welche zum Färben der für die Tuchfabrikation bestimmten losen Wolle benutzt werden. Sie ist eine Eigenschaft, welche fast nur den wahren Beizenfarbstoffen eigen ist.

Die Prozedur der Walke besteht in einem Reiben und Kneten der Wolle mit Seifenlösung, durch welche eine gewisse Verfilzung der Wollfaser bewirkt werden soll.

Dabei darf erstens der Farbstoff nicht erheblich von der Faser abgehen, andererseits darf aber neben den gefärbten Fäden befindliche weiße Wolle nicht angefärbt werden.

Für die Walkprobe wird die Färbung am besten auf loser Wolle ausgeführt. Man verflicht dieselbe nach dem Färben mit weißer Wolle und knetet einige Zeit mit Seifenlösung kräftig durch. ($^1/_2$—1 Proz. Schmierseife mit oder ohne Zusatz von Soda, Walkererde u. dergl.) Dabei darf vorerst der entstehende Seifenschaum nicht merklich gefärbt werden. Man wäscht alsdann mit Wasser gut aus und legt die Probe auf angefeuchtetes Filtrierpapier, wo man sie möglichst langsam trocknen läßt. Die weiße Wolle darf nicht oder doch nur sehr wenig angefärbt werden. Man bezeichnet ein solches Anfärben in Weiß als das „Abbluten" des Farbstoffes. Zu bemerken ist, daß sich diese Erscheinung meistens erst dann zeigt, wenn die Seife völlig ausgewaschen wurde. Die Eigenschaft, nicht abzubluten, kommt hauptsächlich den Farbstoffen zu, welche auf metallische Beizen färben, und ist auch dann meistens nur dem Chromlack eigen.

Es ist wohl zu beachten, daß die Fabrikwalke in der Regel intensiver wirkt, als wie die im kleinen durchgeführten Versuche es vermögen; in wichtigen Fällen wird man deshalb gut tun, das Probestück mit einer Partie Ware einem entsprechenden Walkprozeß im Fabrikbetriebe zu unterwerfen.

Alkaliechtheit. Der Baumwollstrang wird mit ungefärbter Baumwolle zu einem Zopf verflochten und während $^1/_2$—1 Stunde in ein laues Sodabad (1—3-proz.) eingelegt. Oft schon in feuchtem Zustande, manchmal erst nach dem Waschen und Trocknen, werden eingetretene Veränderungen bemerkbar.

Wolle wird in Ammoniak von verschiedener Konzentration eingelegt und ebensowohl in feuchtem Zustande als nach dem Trocknen genau beobachtet.

Oder man tränkt mit einer 5-proz. Sodalösung und prüft nach dem Eintrocknen.

Bleichechtheit. Wolle und Seide werden während einiger Stunden in die Schwefelkammer eingehängt oder für einen Tag in verdünnte, wäßrige schweflige Säure gelegt, in beiden Fällen gewaschen und getrocknet.

Unter Umständen ist es auch notwendig, die Wirkung einer verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung kennen zu lernen.

Baumwolle wird in eine Chlorkalklösung von $^1/_4$—$^1/_2{}^0$ Bé. eingelegt, nach $^1/_2$—1 Stunde gewaschen, durch ein ganz verdünntes Schwefelsäurebad (1,005 spez. Gewicht) gezogen, vollständig gespült und getrocknet.

Auf Reibechtheit prüft man durch starkes Reiben des gefärbten Musters auf weißem Baumwollstoff oder rauhem weißen Papier; die Intensität der Färbung der Reibfläche erlaubt namentlich dann ein Urteil, wenn ein Farbstoff von bekannter Reibechtheit zur vergleichenden Untersuchung beigezogen wurde.

Eine maßgebende Beurteilung der Schweißechtheit kann nur durch Vornahme größerer Versuche, die den praktischen Verhältnissen angepaßt sind (Tragen von Unterkleidern, die aus dem zu prüfenden Material angefertigt sind, etc.), erreicht werden.

Wo dies nicht angeht, behilft man sich etwa mit folgender Probe. Das Muster wird mit verdünnter Essigsäure (ca. 0,5-proz.) eingerieben, getrocknet und die gleiche Manipulation wiederholt. Erleidet hierbei die Färbung eine Veränderung, so ist sie sicher nicht schweißecht.

Von der Ansicht ausgehend, daß im menschlichen Schweiß erstens Ammoniakbildung auftritt und daß außerdem neutrale Fette in demselben vorkommen, empfiehlt E. Davidis, zur Prüfung auf Schweißechtheit (Färber-Ztg. 1904, 373) für wollfarbige Ware die Essigsäureprüfungsmethode aufzugeben und durch eine alkalische zu ersetzen, die in der Behandlung mit einer Ammoniakseifenlösung besteht. Letztere enthält

5 g Marseillerseife
3 ccm Ammoniak
1 l H_2O

und wird bei 50° C. angewandt. Die zu prüfende Ware bleibt 10 Minuten in dieser Lösung liegen unter häufigerem Ausquetschen. Vielfach kann man schon aus der mehr oder weniger angefärbten Flüssigkeit auf den Grad der Schweißempfindlichkeit der verwendeten Produkte schließen. Die gut ausgequetschten, aber nicht gespülten Proben legt man dann in ein Stück Baumwollnessel und bügelt trocken. Man sieht alsdann einmal in dem Ausbluten des gefärbten Stoffes auf dem Nessel und in dem Anfärben der vorher weißen Effekte den Grad der Schweißechtheit, welchen der Farbstoff besitzt.

Eine sehr gute, aber noch viel schärfere Probe kann folgendermaßen ausgeführt werden. Der gut ausgequetschte Stoff wird zusammen mit einem weißen Baumwolllappen fest um einen Glasstab gewickelt. Diese festen Wickel läßt man bei 50° trocknen. Zufolge des langsamen Antrocknens findet der Farbstoff viel mehr Zeit, in das anliegende Gewebe, bezw. die weißen Effekte überzulaufen, als durch das rasche Trockenbügeln.

Auf Bügelechtheit wird durch heißes Bügeln geprüft. Die Färbung soll sich hierbei nicht verändern oder dann nach kurzer Zeit beim Liegen an der Luft wieder in der ursprünglichen Beschaffenheit erscheinen.

Dekatierechtheit. Eine Probe wird der Wirkung von gespanntem Dampf bei etwa 110° ausgesetzt; oder man dämpft sie, wo die Möglichkeit gegeben, mit einem im großen zu behandelnden Stück.

Lichtechtheit (Wetterechtheit). Unter Lichtechtheit versteht der Praktiker in der Regel nicht nur die Beständigkeit gegen Licht und Luft, sondern auch gegen die Wirkung von Wärme, Feuchtigkeit, Staub und der darin etwa vorhandenen sauren und alkalischen Bestandteile. Deshalb empfiehlt es sich, die Proben nicht ausschließlich „hinter Glas und Rahmen" vorzunehmen.

Die zu prüfenden Muster (Stränge oder Stofflappen) werden (zweckmäßig neben Proben von bekanntem Echtheitsgrad) auf einem glatt gehobelten, sauberen Brett oder auf einem Pappdeckel nebeneinander befestigt, etwa zur Hälfte mit einem Stück Papier oder Karton bedeckt und in diesem Zustande im Freien der Wirkung des Lichtes, der Luft u. s. w. ausgesetzt. Die Expositionszeit und die Witterungsverhältnisse (ob und wieviel Sonnenschein oder Regen) werden notiert und von Zeit zu Zeit die Muster behufs Ermittlung allfällig eingetretener Veränderungen genau besichtigt.

Um zuverlässige Resultate zu gewinnen, ist zu berücksichtigen, daß die Echtheit gegen das Licht abhängig ist von der Intensität des Farbstoffes; schwache Färbungen sind weniger widerstandsfähig als starke; man darf deshalb stets nur Muster von gleicher Farbstärke exponieren. Ferner müssen komparative Färbungen gleichzeitig nebeneinander und nicht hintereinander angestellt werden, denn nach Untersuchungen von Bunsen und Roscoe zeigen sich Schwankungen in der chemischen Wirkung des Tageslichtes nicht nur innerhalb des Tages, sondern auch innerhalb des Jahres. Im Winter braucht eine Färbung oft drei- und viermal so lange Zeit, um ebenso weit zu verblassen, wie im Sommer. Im weitern ist es nicht angängig, die auf einem Fasernmaterial gemachten Erfahrungen auf andere Fasern zu übertragen. In der Regel sind die mit ein und demselben Farbstoff hergestellten Färbungen am

unechtesten auf Papier, dann folgt Baumwolle, am besten halten sie auf Wolle und Seide. Auch da gibt es übrigens Ausnahmen [1]).

Die Ansprüche an Lichtechtheit sind bei den verschiedenen Farbstoffen durchaus verschieden, man wird daher Vergleichsmuster aussuchen, welche dem Zweck des zu untersuchenden Farbstoffes entsprechen.

Als Wertmesser für die Lichtechtheit benutzen A. Scheurer und A. Brylinski (Bull. de Mulhouse 1898, S. 119, 273; 1899, S. 93) Küpenfärbungen auf Baumwolle von drei Intensitäten. Deren Abschwächung im Sonnenlicht wird mit der gleichzeitig eintretenden Veränderung der zu prüfenden Probe verglichen. Vom Küpenblau werden drei Abstufungen im Vorrat gefärbt:

1. Typ: ein Dunkelblau mit 4 Zügen, enthalt. 1,2 g Indigotin pro qm [2])
2. - - Mittelblau - 2 - - 0,52 g - - -
3. - - Hellblau - 1 Zug, - 0,25 g - - -

Der zu untersuchende Farbstoff wird ebenfalls in drei Stärken, einer dunkleren, mittleren und helleren Färbung, aufgesetzt. Die Belichtung geschieht hinter Glas, unter Anwendung des Marchandschen Apparates und dauert zunächst so lange, bis Typ 3 (hellindigoblau) die Hälfte seiner Stärke eingebüßt hat. Nimmt das Auge an der schwächsten Färbung der zu untersuchenden Probe noch keine Veränderung wahr, so wird die Belichtung fortgesetzt, bis Typ 2 (mittelindigoblau) um die Hälfte abgeblaßt ist u. s. w.

Als sehr echt wird diejenige Farbe bezeichnet, welche größere Widerstandsfähigkeit zeigt als Typ 1 (dunkelindigoblau); als lichtecht diejenige, welche sich dem Sonnenlicht gegenüber verhält wie Typ 1 (dunkelindigoblau), halbecht, wenn ein Verhalten wie Typ 2, wenig echt, wenn wie Typ 3 und unecht, wenn die Widerstandsfähigkeit geringer ist als Typ 3.

Es wurden ferner die Beziehungen zwischen diesen verschiedenen Echtheitsgruppen und der durch die Belichtung von einem Quadratmeter „mittelindigoblau“ (Typ 2) zerstörten Indigomenge festgestellt. Das bis zur halben Stärke abgeblaßte Muster ergab einen Verlust entsprechend 0,25 g Indigotin auf einen Quadratmeter Stoffläche. [Die quantitative Bestimmung wurde durch Extraktion des Indigotins mit Eisessig nach der Brylinskischen Methode (s. unten) ausgeführt.]

Endlich wurde ermittelt, daß 0,1 g zerstörtes Indigotin (auf 1 qm) entspricht = 312 ccm bis 318 ccm CO_2 (auf 0° und 760 mm reduziert),

[1]) Kischelt, Zeitschr. f. ang. Chem. 1897, 100. S. auch Chem. N. 74, 1896, S. 205, 218; Lehne, Färber-Ztg. 1897, 138.

[2]) Auf 75 P. 26 Fäden per qm (Elsaß).

die durch Belichtung im Marchandschen Apparat auf 1 qcm sich entwickelt (und durch die Wirkung des Lichtes auf Ferrioxalat entstanden ist).

Besäßen diese letzten Resultate mehr als relativen Wert, so wäre es möglich, den Wert der Lichtwirkung auszudrücken in Gewichtsteilen des auf 1 qm zerstörten Indigos oder in der Anzahl Kubikzentimeter CO_2, die auf 1 qcm durch Belichtung entwickelt werden.

Im Auftrage der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. hat M. Kitschelt (Monatsschrift f. Text.-Ind. **19**, 21 u. 100) eine vergleichende Belichtung sämtlicher wichtiger Wollfarbstoffe unternommen unter Zugrundelegung eines neuen Einheitsmaßes zur Bestimmung der Bleichkraft des Lichtes. Es besteht in der Messung der Zeit, in der eine zweiprozentige Ausfärbung von Thiazolgelb auf Baumwolle verblaßt. Thiazolgelb eignet sich dafür vor anderen Farbstoffen, weil es gleichmäßig bis zu weiß verbleicht und den richtigen Grad von Lichtempfindlichkeit hat.

Kolorimetrie. Wie bereits an anderer Stelle angedeutet, sind diejenigen Untersuchungsmethoden, nach welchen die Farbstärke durch Vergleichung der Intensität der Farbstofflösungen bestimmt wird, für den Praktiker in der Regel nicht anwendbar. In besonderen Fällen, z. B. für vorläufige, orientierende Versuche, kann sich trotzdem die Benutzung eines Kolorimeters rechtfertigen, weshalb hier einige brauchbare Instrumente aufgeführt werden sollen.

Das Prinzip der Apparate, die in verschiedenen Konstruktionen vorliegen, ist durchwegs dasselbe. Eine Lösung von bekanntem Gehalte dient als Normallösung und auf diese wird die Lösung des fraglichen Farbstoffes zurückgeführt. Die Bestimmung der Intensität geschieht entweder durch Versetzen eines gemessenen Volumens der zu untersuchenden Lösung mit Wasser bezw. Weingeist, bis die Farbstärke der Normallösung erreicht ist, oder es wird die Mächtigkeit der Schicht, durch welche man hindurchsieht, so lange verändert, bis gleiche Intensität mit der Normallösung erreicht ist. Die Mengen Farbstoff, welche in zwei verschiedenen Lösungen von gleicher Intensität vorhanden sind, verhalten sich wie die Volumina dieser Lösungen.

Die Farbstofflösungen müssen in starker Verdünnung zur Untersuchung gelangen, damit auch geringere Unterschiede erkannt werden können. Zur Vornahme der Versuche bedient man sich zweier, mit Quetsch- oder Glashahn versehener Büretten von gleichem Durchmesser und gleicher Einteilung. Von den beiden Lösungen (die eine den Typ, die andere den zu prüfenden Farbstoff enthaltend) gibt man zunächst gleiche Volumina, z. B. je 50 ccm in die Büretten, und placiert sich nun so, daß man von oben nach unten durch die beiden Flüssigkeitssäulen

hindurchsehen kann. Von der dunkler gefärbten läßt man vorsichtig soviel abfließen, bis beide genau gleich stark aussehen. Man liest jetzt die Höhe der beiden in den Büretten vorhandenen Flüssigkeitssäulen ab; ihre Farbstärke steht im umgekehrten Verhältnis zu den gefundenen Zahlen.

Ganz analog gestaltet sich die Untersuchung mit dem Kolorimeter von Houton-Labillardière und von Salleron.

Von etwas anderer Art sind die Kolorimeter von Collardeau, von Mills, das Komplementärkolorimeter von A. Müller und Lovibonds Tintometer (Journ. Soc. Dyers and Col. 1887, 186). Letzteres dient zum Messen und Aufzeichnen von Färbungen und ist namentlich bestimmt zur Einstellung von Farben auf bestimmten Farbton und bestimmte Tiefen.

Über andere Kolorimeter vergl. Bd. I S. 383, Bd. II S. 25.

Zusammenstellung der wichtigeren Handelsfarbstoffe [1]).

I. Nitrokörper.

Pikrinsäure (Trinitrophenol) $C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.

Die Pikrinsäure wird durch Behandeln von Phenolsulfosäure mit starker Salpetersäure dargestellt. Sie bildet in reinem Zustande blaßgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwierig, in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Krystalle. Schmelzpunkt 122,5°. Die Pikrinsäure löst sich nach Marchand

b. 5° in 166 Fl. Wasser
b. 15° - 86 - -
b. 26° - 73 - -
b. 73° - 26 - -

Die Säure, sowie die Salze zeichnen sich durch einen intensiv bitteren Geschmack aus. Die Pikrinsäure färbt in saurer Lösung Wolle und Seide in einem grünstichigen Gelb. Sie hat früher in der Färberei ausgedehnte Anwendung, namentlich zum Nuancieren von Grün und Rot, sowie zur Erzeugung von Mischfarben gefunden.

[1]) Eine gleichmäßige Behandlung der zahlreichen Repräsentanten war verschiedener Umstände, namentlich auch der Raumverhältnisse wegen unmöglich. Diejenigen wurden ausführlicher besprochen, welche entweder besonders wichtig und interessant geworden, oder dann durch Darstellung und Anwendung eigenartig sind, oder, weil neu, noch nicht in Sammel- oder Tabellenwerken Aufnahme finden konnten. Auch diese Grundsätze konnten nicht konsequent durchgeführt werden.

Martiusgelb (Naphthylamingelb, Manchestergelb, Jaune d'or, Safrangelb). Ist das Natrium- oder Kalium-, seltener das Calciumsalz des Binitro-*α*-Naphthols und wird dargestellt durch Kochen von Diazonaphthalin oder *α*-Naphtholsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure.

Das freie Binitronaphthol bildet in reinem Zustande schwefelgelbe Krystalle, welche bei 138° schmelzen, sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol, Äther und Eisessig lösen. Mit Alkalien bildet es goldgelb gefärbte, gut krystallisierbare Salze, welche sich leicht in heißem Wasser lösen. Die Lösungen des Binitronaphthols schmecken nicht bitter. In schwach angesäuerter Lösung färbt sich der Körper auf Wolle und Seide mit schön goldgelber Nuance; seine Anwendung ist jedoch seit Entdeckung der viel beständigeren Azofarben eine beschränktere geworden.

Er ist leicht sublimierbar und kann durch Erwärmen von der Faser absublimiert werden.

Naphtholgelb S. Ist das Kalium- oder Natriumsalz der Dinitronaphtholsulfosäure $C_{10}H_4(NO_2)_2OH \cdot SO_3H$ und wird durch Behandeln von *α*-Naphtholtrisulfosäure mit verdünnter Salpetersäure bei 25° dargestellt.

Die freie Säure bildet lange gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Sie ist eine starke zweibasische Säure; von ihren Salzen zeichnet sich namentlich das Kaliumsalz durch Schwerlöslichkeit aus. Gleich der Pikrinsäure vermag sie aus Kaliumsalzen selbst Mineralsäuren auszutreiben. Das Handelsprodukt stellt ein blaßgelbes krystallinisches Pulver dar. Kaltes Wasser löst es außerordentlich schwer, heißes verhältnismäßig leicht. Die Salze der Sulfosäure haben vor dem Binitronaphtholgelb den Vorzug, daß sie durch Säuren nicht ausgefällt werden und leichter zu färben sind. Außerdem sind die damit erzielten Färbungen echter.

Wird auf Wolle mit Weinsteinpräparat, auf Seide aus gebrochener Bastseife gefärbt.

Aurantia stellt das Ammonium- oder Natriumsalz des Hexanitrodiphenylamins, $C_{12}H_5(NO_2)_6N$, dar. Zu dessen Darstellung wird Diphenylamin vorsichtig in rauchende Salpetersäure eingetragen oder das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin nitriert.

Das Hexanitrodiphenylamin bildet im reinen Zustande durchsichtige, hellgelbe, bei 238° C. schmelzende Prismen. Obwohl es keine Hydroxylgruppen enthält, zeigt es doch den Charakter einer einbasischen Säure.

Seine Salze sind leicht in Wasser löslich. Säuren scheiden daraus den Nitrokörper ab. Das Hexanitrodiphenylamin ist ein starker Farbstoff, welcher auf Wolle und Seide ein schönes Orange erzeugt. Derselbe wird in der Färberei kaum mehr gebraucht, woran teilweise

seine Giftigkeit die Schuld trägt. In trockenem Zustande zeichnen sich dieselben durch große Explosionsfähigkeit aus.

Neuerdings findet der Körper Anwendung zur Herstellung von Sprengstoffen.

II. Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe bilden eine gut charakterisierte chemische Gruppe, welche auf allen Gebieten der Applikation eine bedeutende Wichtigkeit erlangt hat. Während die älteren Glieder basischer Natur waren, ist es im Laufe der Zeit gelungen, zahlreiche Säurefarbstoffe herzustellen, welche sich vor jenen durch größere Beständigkeit auszeichnen und eine vielseitigere Anwendung gestatten.

Für die Prüfung der Azofarbstoffe fällt in Betracht ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel und gegen konzentrierte Schwefelsäure. Manche derselben werden durch vorsichtige Hydrierung in die meist leicht oxydierbaren Hydrazokörper übergeführt; durch energische Reduktion tritt Spaltung ein, die in vielen Fällen hinreichende Anhaltspunkte zur Erkennung und zur Feststellung der Konstitution bieten kann.

Beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure geben die Azofarbstoffe charakteristische Farbenreaktionen.

Zur quantitativen Bestimmung von Azofarben (und von Nitroverbindungen, z. B. Pikrinsäure) empfiehlt E. Knecht (Ber. d. D. chem. Ges. **36** (1903) 166, 1549; Journ. Soc. Dyers and Col. **21**, 3 (1905)) die Anwendung von Titantrichlorid, dessen Bereitung aus dem käuflichen Produkt zu diesen Zwecken näher angegeben wird. Titantrichlorid reduziert die Azokörper quantitativ unter Spaltung der Azogruppe. Es tritt bleibende Entfärbung ein. Auf eine Azogrupge treten vier Moleküle des Trichlorids in Reaktion.

Man titriert die kochend heiße, stark salzsäurehaltige Lösung unter Einleiten von Kohlensäure mit der eingestellten Titantrichloridlösung, bis die Farbe verschwindet.

Bei vielen Azokörpern, besonders aber bei solchen, die sich vom Benzidin und ähnlich konstituierten Basen ableiten, wird die Reduktion infolge der Unlöslichkeit des Farbstoffes bedeutend verlangsamt und der Endpunkt ist nicht leicht zu erkennen. In solchen Fällen empfiehlt es sich, unter Einleiten von Kohlensäure einen Überschuß der Trichloridlösung in die kochende Lösung des Azokörpers einfließen zu lassen und nach dem Abkühlen mit eingestellter Eisenalaunlösung zurückzutitrieren.

Für manche Zwecke wird diese Methode gute Dienste leisten; dagegen gibt sie keinen Aufschluß über Reinheit und Nuance des Farbstoffes. Ihre Anwendung wird deshalb in der Regel nicht von der Vornahme der Färbeproben entbinden.

1. Amidoazoverbindungen.

Amidoazobenzol, $C_{12}H_9N_2.NH_2$, hat als solches nur kurze Zeit als gelber Farbstoff Verwendung gefunden; dagegen wird es zur Herstellung anderer Farbstoffe, wie Echtgelb, Tetrazofarbstoffen, Indulinen u. s. w., benutzt.

Bildet im freien Zustande goldgelbe Nadeln und Blättchen, welche bei 127° schmelzen, bei höherer Temperatur teilweise unzersetzt destillieren, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol lösen. Mit Säuren vereinigt es sich zu gut krystallisierbaren, jedoch sehr unbeständigen Salzen. Diese besitzen meist einen stahlblauen Reflex und lösen sich nur schwierig in säurehaltigem Wasser. Durch reines Wasser werden sie fast vollständig zersetzt. Die saure Lösung besitzt eine schön rote Farbe. Alkohol löst das Nitrat und Chlorhydrat ziemlich leicht, das Sulfat schwierig. Konzentrierte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Amidoazobenzol mit gelbbrauner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Rot übergeht. Reduzierende Substanzen, z. B. Salzsäure und Zinkstaub oder Zinn, spalten das Amidoazobenzol in Anilin und Paraphenylendiamin. Salpetrige Säure verwandelt es in Diazo-Azobenzol.

Chrysoïdin, Diamidoazobenzol $[C_{12}H_8N_2(NH_2)_2]$ bildet sich beim Vermischen einer verdünnten Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol mit einer gleichfalls verdünnten Lösung von Metaphenylendiamin.

Stellt als Base schön gelbe, bei 117,5° schmelzende Nadeln dar, welche sich kaum in kaltem, schwierig in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther lösen. Es bildet mit 1 Mol. Säure beständige Salze, deren Lösungen schön gelb gefärbt sind. Das Chlorhydrat krystallisiert entweder in anthrazitschwarzen Oktaëdern oder in feinen, gallertartig verfilzten Nadeln.

Die Lösung der einsäurigen Salze wird durch einen Überschuß von Mineralsäuren schön rot gefärbt, ähnlich wie dieses beim Amidoazobenzol der Fall ist. Die entstehenden zweisäurigen Salze sind sehr unbeständig und in festem Zustande nicht zu erhalten.

Das Chrysoïdin ist ein sehr starker, schön gelber Farbstoff, welcher jedoch leider nicht besonders licht- und luftbeständig ist. Es färbt sich auf Wolle und Seide direkt im neutralen Bade. Baumwolle vermag ebenfalls eine gewisse Quantität ohne Beize zu fixieren, für ein gutes Ausfärben ist dieselbe jedoch zuvor mit Tannin zu beizen.

Vesuvin (Phenylenbraun, Manchesterbraun, Bismarckbraun) wird durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Lösung von salzsaurem Phenylendiamin dargestellt. Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt und durch nochmaliges Auflösen und Fällen gereinigt.

Besteht aus einem Gemenge von Triamidoazobenzol und anderen Farbstoffen. Das reine Triamidoazobenzol bildet gelbbraune, bei 137° schmelzende Krystalle, welche wenig in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich sind. Es bildet zweisäurige Salze, welche in Wasser (vielleicht unter Abspaltung eines Teils der Säure) leicht löslich sind. Die Lösung derselben ist gelbbraun und wird durch einen Säureüberschuß rotbraun gefärbt. Es ist ein starker, schön gelbbrauner Farbstoff, welcher für Wolle, Seide und Baumwolle, vorzugsweise jedoch für Leder Verwendung findet. Sein Färbeverhalten ist dem des Chrysoïdins analog.

Säuregelb (Echtgelb) besteht in der Regel aus einem Gemisch der Natriumsalze von Amidoazobenzolmono- und Disulfosäure und wird durch Behandlung des Amidoazobenzols oder eines Salzes desselben mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Je nach der Stärke der Säure, der Dauer der Einwirkung oder der Temperatur erhält man vorwiegend die Mono- oder Disulfosäure, welche beim Verdünnen mit Wasser beide gefällt werden.

Die Sulfosäuren zeigen im allgemeinen dieselben Reaktionen, wie das Amidoazobenzol: verdünnte Säuren färben sie rot, konzentrierte Säuren gelbbraun. Das Echtgelb färbt sich auf Wolle und Seide im schwach schwefelsauren Bade. Für Baumwolle findet es keine Verwendung. Die höheren Homologen des Amidoazobenzols, z. B. das Amidoazotoluol, liefern ein mehr ins Rötliche spielendes Gelb. In der Färberei dient das Echtgelb meistens als Nuancierungsmittel. Außerdem bilden die Amidoazobenzolsulfosäuren das Ausgangsmaterial für die Darstellung des „Biebricher Scharlach“ und anderer Tetrazofarbstoffe.

Diphenylaminorange (Orange IV, Tropäolin OO). Zu dessen Darstellung läßt man eine dünne, freie Säure enthaltende Diphenylaminchlorhydratpaste in Diazobenzolsulfosäurelösung einfließen. Die sich ausscheidende Farbstoffsäure wird nach dem Auswaschen ins Na- oder K-Salz übergeführt.

Die Sulfosäure bildet violette, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Natronsalz bildet in kaltem Wasser schwierig, in heißem Wasser leicht lösliche Blättchen. Seine Lösungen werden durch Säuren rotviolett gefärbt, und selbst bei ziemlicher Verdünnung scheiden sich schillernde Nadeln der Sulfosäure ab. Das Kalksalz ist ganz unlöslich. Im Handel kommt das Kalium- oder Natriumsalz vor.

Das Diphenylaminorange ist ein sehr schöner und starker Farbstoff, dessen Nuance ein gelbliches Orange ist. Es wird wie die meisten Säurefarbstoffe unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gefärbt.

Verschiedene Isomeren und Homologen des Diphenylaminorange kommen jetzt in den Handel. Das eine, unter der Bezeichnung Meta-

nilgelb bekannte, ist ein Derivat der Diazobenzolmetasulfosäure. Es ist dem obigen in seinen Reaktionen sehr ähnlich, unterscheidet sich davon jedoch durch die gelblichere Nuance und durch größere Löslichkeit seiner Salze. Ein zweites unter dem Namen Jaune N bekanntes Produkt wird aus Paratoluidinsulfosäure und Diphenylamin dargestellt. Es unterscheidet sich von dem vorstehenden dadurch, daß es durch konzentrierte Schwefelsäure grün gefärbt wird, welche Farbe beim Verdünnen mit Wasser in Violett übergeht. Orange IV und Metanilgelb werden durch Schwefelsäure violett gefärbt.

Azogelb, Azoflavin S, Indischgelb, Citronin, Kurkumeïn, Jaune indien, Azosäuregelb u. s. w. sind Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Nitrosamin des Diphenylaminorange entstehen und ohne Zweifel Gemische verschiedener Nitroverbindungen darstellen.

Sie färben Seide und Wolle aus saurem Bade gelb und werden durch Säuren nicht so leicht verändert, wie das Diphenylaminorange. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden sie rot gefärbt.

Orange III [Tropäolin D, Helianthin, Methylorange (Natriumsalz der Dimethylamidoazobenzolsulfosäure)] kommt höchst selten als Farbstoff in den Handel. Über seine ausgedehnte Anwendung als Indikator vergl. Bd. I, 66 ff. 72 ff. Die große Veränderlichkeit durch Säuren steht seiner Anwendung entgegen. Es färbt sich auf Wolle und Seide am besten mittels Alaun oder Zinnchlorid und gibt ein hübsches Orange.

Die Sulfosäure bildet rotviolette, stahlblau schimmernde Nadeln, welche sich schwierig mit roter Farbe in Wasser lösen. Schwefelsäure löst sie mit gelbbrauner Färbung, welche beim Verdünnen in Rot übergeht. Das Natronsalz bildet schön goldgelbe, in heißem Wasser mit orangegelber Farbe leicht lösliche Blättchen. Die Lösung wird schon durch geringe Mengen einer Mineralsäure rot gefärbt. Behandelt man den Farbstoff in saurer Lösung mit Zinkstaub, so spaltet er sich in Sulfanilsäure und Dimethylparaphenylendiamin. Man kann die letztere Base sehr leicht durch die Methylenblaureaktion erkennen.

Orseille-Ersatz V wird durch Kombination von p-Nitrodiazobenzol mit Naphthionsäure dargestellt. Das Handelsprodukt stellt eine braune Paste dar, die aus dem Natriumsalz besteht. Ist in Wasser mit rotbrauner Farbe löslich und färbt Wolle in saurem Bade mit orseilleroter Farbe an. Sein Hauptvorzug ist ein ganz vorzügliches Egalisierungsvermögen. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen braunroten Niederschlag; von konz. Schwefelsäure wird der Farbstoff mit fuchsinroter Färbung gelöst.

Apollorot entsteht aus p-Nitrodiazobenzol und α-Naphthylamindisulfosäure D und ist ein braunes, in Wasser mit braunroter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt eine fuchsinrote Färbung, Natronlauge einen braunen, in Wasser löslichen Niederschlag; konz. Schwefelsäure gibt eine fuchsinrote Lösung. Wolle wird aus saurem Bade ebenfalls orseillerot angefärbt.

Wollviolett S bildet sich aus Diazodinitrobenzol und Diäthylmetanilsäure. Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das sich in Wasser und Alkohol mit rotvioletter Farbe löst. Durch Salzsäure wird die Lösung orange. Natronlauge gibt einen blauvioletten Niederschlag; mit konz. Schwefelsäure entsteht eine scharlachrote Lösung. Wolle färbt sich in saurem Bade rotviolett an.

2. Oxyazoverbindungen.

Tropäolin Y (Oxyazobenzolsulfosäure) findet wegen seiner geringen Ausgiebigkeit kaum noch Anwendung in der Färberei.

Tropäolin O (Resorcingelb, Chrysoïn), dioxyazobenzolsulfosaures Natron, entsteht beim Eintragen einer Lösung von p-Diazobenzolsulfosäure in eine schwach alkalische Resorcinlösung.

Die freie Säure bildet fast schwarzbraune, grünlich schillernde Blättchen, welche in kaltem Wasser wenig, in heißem ziemlich leicht löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe. Das Natronsalz bildet schön orangegelbe Blättchen oder größere Prismen. Aus seiner wäßrigen Lösung wird die Säure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure nicht gefällt. Erst eine größere Menge konzentrierter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure veranlaßt die Ausscheidung derselben. Das Resorcingelb ist ein schöner, sehr starker Farbstoff, dessen Nuance etwas gelblicher ist, als die des Diphenylaminorange. Seine Färbung geschieht wie die der vorstehenden.

Phenoflavin wird dargestellt aus m-Diazobenzolsulfosäure und Amidophenolsulfosäure (III) und kommt in Form des Natriumsalzes als braungelbes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver in den Handel. Mit Salzsäure oder Natronlauge wird die Lösung orangefarbig; konz. Schwefelsäure erzeugt eine gelbe Lösung. Wolle wird in saurem Bade gelb gefärbt.

Neuphosphin G entsteht aus p-Diazobenzyldimethylamin und Resorcin; $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$. Das Handelsprodukt stellt ein gelblichbraunes Pulver dar, das sich in Wasser mit orangebrauner Farbe auflöst; durch Salzsäure wird die wäßrige Lösung getrübt, Natronlauge macht sie brauner. Konz. Schwefelsäure gibt eine bräunlichorange Lösung. Gleicht in seinen Färbeeigenschaften dem gewöhnlichen

Phosphin, gibt etwas grünstichigere Töne. Wird zum Färben von Leder und Baumwolle (mit Tanninbeize) gebraucht.

Tanninorange R wird aus p-Diazobenzyldimethylamin und β-Naphthol erhalten. $C_{10}H_6OH - N = N - C_6H_4CH_2.N(CH_3)_2.HCl$. Das Handelsprodukt stellt eine rotbraune Paste dar. Löst sich in destilliertem Wasser mit orangebrauner Farbe auf; durch Ammoniak- und Natronlauge wird in der wäßrigen Lösung ein Niederschlag erzeugt, der sich in Säuren wieder löst. Überschüssige Salzsäure erzeugt ebenfalls einen braunen Niederschlag. Wird mit konz. Schwefelsäure rotviolett.

Orange I (Tropäolin 000 Nro. I, α-Naphtholorange)

$$SO_3Na.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6\overset{\alpha}{O}H.$$

Die freie Säure bildet fast schwarze, grünlich schillernde Blättchen, welche schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich sind. Von konz. Schwefelsäure wird der Körper mit violetter Farbe gelöst, beim Verdünnen mit Wasser geht diese durch Rot in Orange über. In den Handel kommt ausschließlich das Natronsalz, dasselbe bildet orangegelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Mineralsäuren fällen daraus die Säure als schwarze Krystallschüppchen. Ein Alkaliüberschuß färbt die Lösung schön karmoisinrot. Die Lösung des neutralen Salzes läßt auf Zusatz von Chlorcalcium das unlösliche Kalksalz als amorphen Niederschlag fallen.

Das Orange I findet gegenwärtig nur noch beschränkte Anwendung. Die Ursache dafür ist wohl in der leichten Veränderlichkeit durch Alkalien zu suchen. Außerdem stehen die α-Naphtholfarben den mit β-Naphthol erzielten an Schönheit nach. Es färbt Wolle und Seide nach Art der sauren Azofarben. Seine Nuance ist ein rotstichiges Orange.

Orange II (Tropäolin 000 No. II, β-Naphtholorange; Chrysaurein, Mandarin G extra; Goldorange)

$$SO_3.Na.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6OH\ (\beta).$$

Die Sulfosäure bildet ein mennigrotes, in heißem Wasser leicht lösliches Pulver. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit fuchsinroter Farbe, welche beim Verdünnen in Orange übergeht. Das Natronsalz, welches dem Handelsprodukt zugrunde liegt, krystallisiert aus heißem Wasser in langgestreckten, orangegelben Blättchen, welche Krystallwasser enthalten. Das wasserfreie Salz bildet ein scharlachrotes Pulver. Alkalien verändern die orangegelbe Lösung desselben nicht. (Unterschied von den α-Naphtholfarbstoffen.) Das durch Zusatz von Chlorcalcium zu der Lösung entstehende Kalksalz ist in heißem Wasser ziemlich löslich, wenngleich viel schwieriger als das Natriumsalz. Das Baryumsalz ist fast ganz unlöslich.

Das β-Naphtholorange ist ein sehr wichtiger Azofarbstoff, der sich durch Schönheit und Beständigkeit auszeichnet. Seine Nuance ist etwas gelber als die des betreffenden α-Naphtholfarbstoffes. Er findet sowohl für sich, als zum Nuancieren scharlachroter Farbstoffe, eine ausgedehnte Verwendung in der Färberei. Er wird nach Art der sauren Azofarbstoffe gefärbt.

Azarin S entsteht durch Einwirkung von Ammoniumbisulfit auf den durch Kuppeln von Diazodichlorphenol und β-Naphthol sich bildenden Farbstoff. Das Handelsprodukt stellt eine gelbe, in Wasser schwer lösliche Paste dar. Mit Salzsäure entsteht ein orangegelber Niederschlag; Natronlauge erzeugt in der Kälte einen violetten Niederschlag, beim Kochen eine rote Lösung. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine rote Lösung, aus der durch Wasser rotbraune Flocken gefällt werden.

Gibt mit Tonerdebeizen auf Baumwolle rote Lacke.

Crocetnorange $C_6H_5 . N = \overset{1}{N}C_{10}H_5 . \overset{2}{O}H . \overset{6}{S}O_3Na$ (Brillantorange, Pyrotinorange, Ponceau 4 G B) entsteht aus Diazobenzol und der 2,6-Naphtholmonosulfosäure (Schaeffer). Das Handelsprodukt (Natriumsalz) stellt ein rotes Pulver dar, welches in Wasser mit orangegelber Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt einen braunen Niederschlag; konzentrierte Schwefelsäure eine orangegelbe Lösung. Färbt Wolle in saurem Bade orangegelb.

Echtrot, $\overset{4}{S}O_3Na . C_{10}H_6\overset{1}{N}_2 . C_{10}H_6 . OH$ (β) Roccellin, Rauracienne, Cerasine).

Freie Säure und Natriumsalz bilden in kaltem Wasser schwierig, in heißem Wasser leichter lösliche braune Nadeln. Die Lösung derselben ist unansehnlich braunrot. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauvioletter Farbe, welche beim Verdünnen unter Abscheidung der Sulfosäure braun wird. Das Kalksalz ist ganz unlöslich.

Das Echtrot ist ein sehr starker Farbstoff, dessen Nuance zwischen Scharlach und Bordeaux in der Mitte steht. Es ist wie die vorigen ein Säurefarbstoff.

Brillantechtrot G (Chem.-Ztg. 1900, Ref. 115) (B. A. S. F.), aus diazotierter 1,5-Naphthylaminosulfosäure und β-Naphthol, liefert brillant gelbstichige Nuancen.

Litholrot (B. A. S. F.), speziell für die Lackindustrie, ist aus 2,1-Naphthylaminsulfosäure und β-Naphthol dargestellt.

Azorubin S, $\overset{4}{S}O_3Na . C_{10}H_6\overset{1}{N} — \overset{2}{N} — C_{10}H_5 . \overset{1}{O}H . \overset{4}{S}O_3Na$ (Azosäurerubin, Karmoisin, Echtrot C etc.) entsteht durch Einwirkung von Diazonaphthalinsulfosäure auf α-Naphthol-α-sulfosäure. Das Handels-

produkt ist ein braunes Pulver, das sich in Wasser mit fuchsinroter Farbe löst. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine violette Lösung, die sich auf Zusatz von Wasser fuchsinrot färbt. Salzsäure scheidet aus der wäßrigen Lösung braune Flocken ab; Natronlauge zieht die Farbe ins Gelbliche. Wolle wird in saurem Bade rot gefärbt.

Croceïn 3 B X, $NaSO_3 . C_{10}H_6 - N = N - C_{10}H_5(\overset{\beta}{O}H) . SO_3Na$, wird durch Einwirkung von α-Diazonaphthalinsulfosäure auf β-Naphthol-α-sulfosäure (Croceïnsäure) dargestellt. Stellt ein rotes Pulver dar, welches sich in Wasser mit gelbroter Farbe auflöst. Färbt Wolle in saurem Bade scharlachrot. Wird mit konz. Schwefelsäure rotviolett.

Brillantscharlach entsteht aus β-Diazonaphthalinsulfosäure (Brönner) und α-Naphthol-α-sulfosäure. Ist ein braunrotes, in Wasser mit gelbroter Farbe lösliches Pulver, welches mit konz. Schwefelsäure eine fuchsinrote Lösung gibt und Wolle in saurem Bade scharlachrot färbt.

Eosamin B (Chem. Ind. 1896, S. 8) bildet sich aus Diazokresoläthyläther und ε-Naphtholsulfosäure und stellt ein braunrotes Pulver dar, das sich in Wasser leicht mit roter Farbe auflöst. Salzsäure verändert die Farbe der wäßrigen Lösung nicht, durch Alkalien wird sie etwas dunkler.

In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser sofort wieder in rosenrot umschlägt. Färbt Wolle und Seide in saurem Bade.

Guinea-Karmin B (Rev. Génér. Mat. Col. 1900, 64) (Berliner Aktiengesellschaft). Dunkelrotes Pulver, das sich in kaltem Wasser schwer, leicht in heißem Wasser mit violetter Farbe auflöst. Aus der heißen Lösung scheiden sich beim Erkalten rötlichblaue Flocken aus. Salzsäure macht die wäßrige Lösung blauer, Natronlauge dagegen orange. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung.

Färbt Wolle aus saurem Bade in lebhaften, blaustichigroten Tönen, die ziemliche Alkali-, Säure- und Schwefelechtheit besitzen. Egalisiert sehr gut. Zum Färben wird der Farbstoff zweckmäßig in angesäuertem Wasser (1 prom. Schwefelsäure) gelöst. Die Ausfärbungen sollen in Holzgefäßen vorgenommen werden, weil Kupfer und Zinn die Nuance trüben.

Mit den Disulfosäuren des β-Naphthols werden zahlreiche wertvolle Farbstoffe dargestellt, von denen die folgenden erwähnt werden sollen, wobei zu bemerken ist, daß die gleichen Farbstoffe von verschiedenen Fabriken oft unter verschiedenen Namen in den Handel gebracht werden.

Ponceau 2 G aus Diazobenzol und R-Salz (Natriumsalz der 2.3.6-Naphtholdisulfosäure); färbt Seide und Wolle in saurem Bade rötlichorange.

Ponceau R aus Diazoxylol und R-Salz.

Ponceau 2 R aus Diazopseudocumol und R-Salz.

Ponceau 3 R aus Diazoäthylmetaxylol und R-Salz.

Die Nuance dieser drei Farbstoffe ist ein schönes Scharlachrot; R ist das gelblichste, 3 R das bläulichste Produkt.

Palatinescharlach aus Diazoxylol und einem Gemisch von R- und G-Salz.

Coccinin, aus o-Diazoanisol und R-Salz, ist ein sehr schöner scharlachrother Farbstoff, der etwas blaustichige Nuancen gibt. In den Reaktionen ist er wenig von den Xylidinfarbstoffen verschieden.

Phenetolrot aus Diazophenetol und R-Säure.

Bordeaux B aus Diazonaphthalin und R-Salz. Ist in Wasser etwas schwer löslich. Konz. Schwefelsäure löst es mit blauer, beim Verdünnen violett werdender Farbe. Das Kalksalz ist unlöslich. Färbt bläulichrot mit einem Stich ins Braune.

Amaranth ist das Einwirkungsprodukt von Diazonaphthalinsulfosäure auf R-Salz.

Die G-Säure oder 2.6.8-Naphtholdisulfosäure liefert Farbstoffe, deren Nuancen viel gelbstichiger sind als die der R-Säure.

Orange G $C_6H_5N = N.C_{10}H_4OH(SO_3Na)_2$ bildet sich aus Diazobenzol und 2.6.8-Naphtholdisulfosäure. Färbt Wolle aus saurem Bad gelborange und gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangegelbe Lösung.

Ponceau 2 G aus Diazopseudocumol und G-Salz.

Krystallponceau aus α-Diazonaphthalin und G-Salz. Das Handelsprodukt besteht aus braunroten, glänzenden Krystallen.

Neu-Coccein aus α-Diazonaphthalinsulfosäure und G-Salz.

Wollscharlach R wird aus Diazoxylol und 1-Naphthol-4,8-Disulfosäure (Schöllkopf) dargestellt und bildet ein braunrotes Pulver, das sich in Wasser mit gelbroter Farbe auflöst. Salzsäure färbt die wäßrige Lösung mehr ins Blaurote, Natronlauge macht gelbrot. Konz. Schwefelsäure gibt eine kirschrote Lösung. Färbt Wolle in saurem Bade rot.

Azobordeaux aus α-Diazonaphthalin und Schöllkopfs α-Naphtholdisulfosäure. Das Handelsprodukt (Na-Salz) ist ein braunes Pulver, das sich in Wasser mit fuchsinroter Farbe auflöst. Salzsäure und Natronlauge bewirken keine Veränderung; mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung. Wolle wird in saurem Bade rot gefärbt.

Azocochenille wird aus o-Anisidin und 1-Naphthol-4,8-Disulfosäure (Schöllkopf) hergestellt und besteht aus einem roten, in Wasser

leicht löslichen Pulver, das von konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe gelöst wird. Salzsäure und Natronlauge verändern das Aussehen der wäßrigen Lösung nicht. Wolle wird in saurem Bade rot gefärbt.

Ponceau 6 R aus *a*-Diazonaphthalinsulfosäure und 2-Naphthol-3.6.8-Trisulfosäure. Ist ein braunes, in Wasser mit fuchsinroter Farbe sich lösendes Pulver (Na-Salz), das mit konz. Schwefelsäure eine violette Lösung gibt. Salzsäure verändert die wäßrige Lösung nicht, Natronlauge macht sie braunrot. Färbt Wolle in saurem Bade rot.

Brillantsulfonrot B (Sandoz), ein rotes Pulver, das in Wasser mit bläulichroter Farbe löslich ist. Die Lösung erleidet weder durch Salzsäure noch durch Natronlauge eine Veränderung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rote Lösung, die beim Verdünnen blaurot wird. Färbt Wolle in kochendem Bade lebhaft rot.

Echtsulfonviolett 4 R (Sandoz) ist ein violettschwarzes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit rotvioletter Farbe auflöst. Salzsäure und Natronlauge bewirken keine Veränderung. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe, die beim Verdünnen rotviolett wird.

Echtsulfonviolett 5 B S (Sandoz). Grünschwarzes, in Wasser mit violetter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen ziegelroten Niederschlag; Natronlauge macht braunrot. Konz. Schwefelsäure gibt eine rote Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein ziegelroter Niederschlag ausfällt.

3. Azofarbstoffe aus Karbonsäuren.

Die hierher gehörenden Farbstoffe zeigen alle eine bemerkenswerte Verwandtschaft zu metallischen Beizen, namentlich zu Chromverbindungen.

Alizaringelb G G. Der durch Kombination von Metanitrodiazobenzol (aus Metanitranilin) mit Salizylsäure dargestellte Farbstoff besitzt die Eigenschaft, sich ähnlich den Alizarinfarben auf metallischen Beizen zu fixieren.

Der Farbstoff kommt als Paste in den Handel und erzeugt namentlich auf Chrombeize ein grünstichiges Gelb, welches durch seine Licht- und Seifenechtheit ausgezeichnet ist.

Er findet in der Kattundruckerei als Ersatz für Kreuzbeeren und in der Wollfärberei als Ersatz für Gelbholz Verwendung.

Alizaringelb R aus p-Nitranilin und Salizylsäure. Das Handelsprodukt bildet einen 20-proz., aus der Farbstoffsäure bestehenden Teig, der in Wasser unlöslich ist. Das Natriumsalz liegt vor im ***Terracotta R*** (Geigy), welches durch Nitrieren von Benzol-azo-salizylsäure

erhalten wird; es stellt ein braungelbes, in Wasser lösliches Pulver dar, das durch Natronlauge rot gefärbt wird; Salzsäure erzeugt eine bräunlichgelbe Fällung, konz. Schwefelsäure gibt eine orangegelbe Lösung. Chromgebeizte Wolle wird gelbbraun gefärbt.

Prager Alizaringelb G ist m-Nitrobenzolazo-β-Resorcylsäure und stellt ein gelbes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver dar. Durch Salzsäure wird in der wäßrigen Lösung ein gelber Niederschlag erzeugt, durch Natronlauge wird die Farbe der Lösung nach orange verändert; konz. Schwefelsäure gibt eine gelbe Lösung. Chromgebeizte Wolle färbt sich gelblichbraun. Die isomere p-Nitroverbindung liegt im ***Prager Alizaringelb R*** vor.

Persischgelb (Geigy) wird durch Nitrieren von p-Toluol-azosalizylsäure gewonnen und kommt als 20-proz. braune Paste, die in kochendem Wasser mit gelber Farbe löslich ist, in den Handel. Durch Natronlauge wird die Lösung orangebraun, mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangegelbe Lösung. Färbt chromgebeizte Wolle gelb.

Flavazol, p-Toluol-azo-salizylsäure, ist ein orangegelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Die orangefarbige Lösung wird durch Natronlauge etwas dunkler gefärbt, Salzsäure erzeugt darin einen Niederschlag. Konz. Schwefelsäure löst mit oranger Farbe. Färbt Wolle aus saurem Bade gelb, fixiert sich aber auch auf Chrom- oder Tonerde-, Zinn-, gebeizter Faser.

Chromgelb G G (Berliner A. G. f. A.) ist wahrscheinlich aus diazotiertem p-Anisidin und Salizylsäure hergestellt.

Beizengelb (Nietzki, Farbstoffe 1897, 64) (Anthracengelb BN, Walkgelb), aus β-Diazonaphthalinsulfosäure (namentlich von der Stellung 2:8 und 2:5) und Salizylsäure. Gelbes, in Wasser mit orangeroter Farbe lösliches Pulver; Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen schmutziggrauen, gallertartigen, Natronlauge einen orangeroten Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangerote Lösung.

Crumpsall Yellow bildet sich aus β-Naphthylamin-γ-disulfosäure und Salizylsäure.

Diamantgelb G (Bayer) wird durch Kuppeln von m-Diazobenzoësäure mit Salizylsäure gewonnen und stellt eine graugelbe, in Wasser schwer, in Soda- oder Natriumacetatlösung leicht lösliche graugelbe Paste dar. Salzsäure erzeugt in den Lösungen gelbe Niederschläge; mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rötlichgelbe Lösung. Färbt auf chromgebeizte Wolle ein sehr licht- und walkechtes Gelb. Die isomere, aus o-Amidobenzoësäure hergestellte Verbindung liegt im ***Diamantgelb R*** (Bayer) vor, einem braunen Teig, der Wolle etwas rotstichiger färbt als der vorhergehende Farbstoff, in seinen Reaktionen dem letzteren aber sehr ähnlich ist.

Anthracengelb C (Cassella) aus diazotiertem Thioanilin und Salizylsäure, stellt ein braungelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar. In der grünstichig gelben Lösung erzeugt Salzsäure eine mißfarbige Fällung; mit Natronlauge entsteht eine orangegelbe, mit Schwefelsäure eine dunkelbraune Lösung. Beim Verdünnen der Schwefelsäurelösung mit Wasser tritt ein schmutzigbrauner Niederschlag auf.

Anthracengelb G G (Rev. Mat. Col. 1898, 420) (Cassella) gibt etwas grünstichigere und reinere Färbungen als die Marke C. Das Handelsprodukt ist ein hellgelbes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver. Die grünstichiggelb gefärbte Lösung gibt auf Zusatz von Salzsäure einen orangebraunen Niederschlag; ein großer Überschuß an Natronlauge erzeugt ebenfalls eine Fällung. Konz. Schwefelsäure gibt eine gelbe Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff ausfällt. Ist in Alkohol wenig mit gelber Farbe löslich.

Anthracengelb R (Rev. Mat. Col. 1898, 420) (Cassella) ist ein braungelbes Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, in heißem besser mit braungelber Farbe löslich ist. Beim Erkalten der heißen Lösung scheidet sich der Farbstoff aus. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen braunen, Natronlauge einen orangegelben Niederschlag. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunviolett; beim Verdünnen mit Wasser wird der Farbstoff präzipitiert.

Ist in Alkohol wenig löslich.

Grenat en pâte (Sandoz) ist eine ziegelrote, fein krystallinische 10-proz. Paste, die in Wasser ziemlich schwer mit ziegelroter Farbe löslich ist. Durch Salzsäure entsteht in der wäßrigen Lösung ein eosinroter Niederschlag; Natronlauge färbt mehr blaurot. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaurote Lösung, die beim Verdünnen einen eosinroten Niederschlag fallen läßt.

Unter Säurezusatz erhält man auf Seide und Wolle direkt granatrote Nuancen; von besonderem Wert sind aber die mehr blauroten, äußerst walk- und lichtechten Färbungen auf Chromsud, bezw. die Chromlacke, die man durch Nachsieden der direkten Seide- und Wollfärbung mit Fluorchrom erhält. Der Farbstoff eignet sich infolgedessen vorzüglich zu Mischzwecken mit anderen, Chromlacke liefernden Produkten, wie Alizarinfarbstoffen, Blauholz etc.

Alizaringelb F S bildet sich durch Kuppeln von diazotiertem Fuchsin mit Amidosalizylsäure. Das Handelsprodukt stellt eine 20-proz. Paste dar, welche Seide und Wolle direkt lebhaft gelb, mit Chrom gebeizte Baumwolle messinggelb anfärbt. Durch Zinnsalz wird der Farbstoff in Fuchsin und Salizylsäure gespalten.

4. Dioxynaphthalinazofarbstoffe.

Azofuchsin B (Bayer), aus Diazotoluol und Dioxynaphthalinsulfosäure S, ist ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Wasser mit blauroter Farbe auflöst. Salzsäure macht die Lösung rot und erzeugt einen rotbraunen Niederschlag; durch Natronlauge wird die Lösung blauer. Konz. Schwefelsäure gibt eine violette, beim Verdünnen bläulichrot werdende Lösung.

Azofuchsin G (Bayer) entsteht durch Kombination von p-Diazobenzolsulfosäure und Dioxynaphthalinsulfosäure S. Ist ein rotbraunes, in Wasser mit blauroter Farbe sich lösendes Pulver; Salzsäure macht gelber, Natronlauge blauer. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine violette Lösung, die beim Verdünnen blaurot wird.

Azosäureviolett 4 R (Bayer) stellt ein dunkelbraunes Pulver dar und gehört wahrscheinlich, wie die drei folgenden, auch in diese Gruppe. Die wäßrige Lösung ist rot und wird durch Salzsäure blauer. Natronlauge erzeugt eine lösliche orangerote Fällung. Konz. Schwefelsäure gibt eine violettrote Lösung.

Rot G für Seide (B. A. S. F.) (Rev. Mat. Col. 1898, 386). Das Handelsprodukt ist ein rotes Pulver, das sich in Wasser mit orangeroter Farbe auflöst. Beim Erkalten gelatiniert die Lösung. Die alkoholische Lösung ist orangefarbig. Mit Salzsäure entsteht in der wäßrigen Lösung ein gelatinöser, brauner Niederschlag. Überschüssige Natronlauge fällt die Lösung unvollständig. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit fuchsinroter Farbe löslich; bei Verdünnen entsteht ein schmutzigbrauner Niederschlag. Die wäßrige Lösung wird durch Zinnsalz und Salzsäure bei Siedhitze entfärbt.

Seide wird aus gebrochenem Bastseifenbad lebhaft rot gefärbt.

Rot R für Seide (B. A. S. F.) (Rev. Mat. Col. 1898, 386) färbt Seide blaustichiger und reiner als Roccellin. Stellt ein rotbraunes Pulver dar, das in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser mit kirschroter Farbe löslich ist. Aus der heißen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus. Die alkoholische Lösung besitzt rote Farbe. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen braunen Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung dunkler und rotviolett. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine violettrote Lösung; beim Verdünnen mit Wasser bildet sich ein brauner Niederschlag.

Durch Erhitzen mit Zinnsalz und Salzsäure tritt Entfärbung ein.

Azosäurekarmin B (Höchst) (Rev. Mat. Col. 1899, 90), ein braunes Pulver, das in Wasser leicht mit blaustichigroter Farbe löslich ist. Weder Salzsäure noch Natronlauge verändern die wäßrige Lösung. Konzentrierte Schwefelsäure liefert eine gelblichbraune Lösung, die beim Verdünnen mit

Wasser blaustichigrot wird. Färbt Wolle aus saurem Bad ähnlich dem Azofuchsin und egalisiert gut.

Boxamin (Durand & Huguenin) aus Diazonaphthalinsulfosäure und 2,7-Dioxynaphthalin. Ist ein ziegelrotes Pulver, das sich in Wasser mit scharlachroter Farbe auflöst. Salzsäure bewirkt keine Veränderung, während Natronlauge dunkler macht. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine tiefviolette Lösung. Soll als Orseille-Ersatz dienen.

Chromazonrot (Geigy) ist das Natriumsalz von Benzaldehydazodioxynaphthalindisulfosäure und färbt Wolle aus saurem Bade in brillanten, weinroten Nuancen.

Chromazonblau (Geigy) ist das Natriumsalz des Äthylphenylhydrazons der Benzaldehydazodioxynaphthalindisulfosäure. Gibt auf chromgebeizter Wolle sehr walk- und säureechte blaue Färbungen.

Chromotropfarben (Höchst) werden durch Kombination verschiedener Diazoverbindungen mit Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure) dargestellt, und können mit oder ohne Beizen gefärbt werden. Behandelt man die in saurem Bade hergestellten mehr oder weniger blaustichigroten Wollfärbungen mit Kaliumbichromat, so gehen sie in dunkelblau bis schwarz über, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Direkte Färbung	Mit $K_2Cr_2O_7$ behandelt
Chromotrop 2 R	Cochenillescharlach	Marineblau
- 2 B	Blaustichig Scharlach	Schwarzblau
- 6 B	Fuchsinrot	Grau
- 8 B	Fuchsinrot blaustichig	Grauschwarz
- 10 B	Violett	-
- F B	Karmoisin	Purpurblau

Viktoriaviolett 4 B S entsteht durch Abspalten des Acetylrestes im Chromotrop 6 B oder durch alkalische Reduktion von Chromotrop 2 B. Ist ein graugrünes Pulver, das sich in Wasser mit dunkelvioletter Farbe löst; durch Zusatz von Salzsäure wird die Färbung gelbrot, ebenso durch Natronlauge. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine blaurote Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser gelbrote Flocken ausgeschieden werden.

Ähnliche Verbindungen liegen vor im ***Viktoriaviolett 8 B S*** und ***Azosäureblau B.***

Diamantschwarz P V (Bayer), wahrscheinlich aus o-Amidophenolsulfosäure und 1,5-Dioxynaphthalin, ist gegen andere Diamantschwarzmarken (Disazofarbstoffe) farbschwach, zeigt dagegen bessere Dekaturechtheit und günstigere Überfärbbarkeit.

5. Amidonaphtholazofarbstoffe.

Lanacylfarben (Cassella) sind echte Monoazofarbstoffe, die aus diazotierten Peri-Amidonaphtholsulfosäuren und sekundärem α-Naphthylamin bezw. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphthol dargestellt werden. Färben Wolle aus saurem Bade in alkali-, säure- und lichtechten Tönen an.

Lanacylviolett B wird aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphthol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und sekundärem α-Naphthylamin (Äthyl-α-Naphthylamin) dargestellt, ist ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Wasser mit violettroter Farbe auflöst. Salzsäure macht die Farbe röter, Natronlauge hellponceaufarbig. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit grünlichblauer Farbe löslich.

Lanacylblau R löst sich in Wasser mit rotvioletter Farbe, verhält sich im übrigen dem vorigen ähnlich.

Lanacylblau B B (Indigoersatz) ist das Kombinationsprodukt aus diazotierter $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphthol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphthol. Löst sich in Wasser mit violetter Farbe; Salzsäure und Natronlauge machen die Farbe röter. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine grünblaue Lösung.

Lanacylmarineblau ist in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich; Natronlauge macht die Färbung der wäßrigen Lösung rotviolett, Salzsäure ist ohne Einwirkung. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine grüne Lösung.

Lanafuchsin S B[1]) ist ein dunkelrotes Pulver, das sich in Wasser und in Alkohol mit karmoisinroter Farbe auflöst. Die wäßrige Lösung wird durch Salzsäure nicht verändert, Natronlauge macht sie dagegen braun. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine dunkelkarmoisinrote Lösung.

Die Marke S G[1]) zeigt ähnliche Eigenschaften, gibt jedoch gelbstichigere Rot als die Marke S B.

6. Tetrazofarbstoffe.

Das Amidoazobenzol und seine Homologen besitzen vermöge der in ihnen enthaltenen Amidogruppe die Fähigkeit, bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Diazoverbindungen überzugehen, welche sich wie das Diazobenzol und seine Homologen mit Phenolen zu Farbstoffen kondensieren. Die entstehenden Farbstoffe enthalten demnach die Azogruppen (N = N) zweimal. Hauptsächlich die mit β-Naphthol und dessen Sulfosäuren dargestellten Farbstoffe sind von technischer Wichtigkeit.

Biebricher Scharlach (Neurot L, Kaiserscharlach, Ponceau B etc.) wird aus einem Gemisch von diazotierter Amidoazobenzolmono-

[1]) Leiten sich vom Acetyl-p-phenylendiamin ab und enthalten als Komponenten Naphtholdisulfosäuren (Dr. S. Jakobi, Ch.-Ztg. 1900, 493).

und -disulfosäure und β-Naphthol dargestellt und ist ein rotbraunes Pulver, das sich in Wasser mit gelbroter Farbe auflöst. Zusatz von Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen dunkelroten, flockigen Niederschlag, Natronlauge gibt braune Flocken. Die Kalksalze beider Sulfosäuren sind unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine schön grüne Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Violett in Rot übergeht. Dabei tritt schließlich eine braune Fällung ein. Behandelt man eine schwach alkalische Lösung des Körpers mit Zinkstaub oder Natriumamalgam, so wird nur das Naphthol als Amidonaphthol abgespalten und es entsteht wieder Amidoazobenzolsulfosäure.

Wolle und Seide werden in saurem Bade schön cochenillerot angefärbt.

Croceïn-Scharlach 3 B. Unter obiger Bezeichnung kommt eine isomere Disulfosäure in den Handel, welche durch Kombination der α-Monosulfosäure des β-Naphthols mit der Monosulfosäure des Diazoazobenzols dargestellt wird. Das Natronsalz des Croceïns bildet ein scharlachrotes krystallinisches Pulver, welches sich mit schön roter Farbe sehr leicht in Wasser löst. Durch Zusatz von Salzsäure wird daraus die Säure (oder vielleicht ein saures Salz) in Form fast schwarzer, grünschillernder Krystalle abgeschieden. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe, welche beim Verdünnen in Rot übergeht.

Durch Alaun werden die Farbstofflösungen nicht gefällt. (Unterschied vom Biebricher Scharlach). Chlorbaryum erzeugt in der Lösung des Natronsalzes einen Niederschlag, welcher sich beim Kochen in schwarze, gänzlich unlösliche Krystallblättchen verwandelt. Das Croceïn erzeugt eine etwas gelblichere Nuance als das Biebricher Scharlach und ist einer der schönsten roten Azofarbstoffe.

Durch Anwendung anderer Sulfosäuren des Naphthols läßt sich eine Anzahl verschiedener Farbstoffe herstellen.

Handelsname	Aus Diazoverbindung von	Und Komponente
Brillant-Croceïn	Amidoazobenzol	β-Naphthol-6,8-disulfosäure
Croceïnscharlach 7 B	Amidoazotoluolsulfosäure	β-Naphtholsulfosäure B
Croceïnscharlach O extra	Amidoazobenzoldisulfosäure	β-Naphtholsulfosäure B
Echtscharlach B	Amidoazobenzolsulfosäure	β-Naphtholsulfosäure S
Echtponceau 2 B	Amidoazobenzoldisulfosäure	β-Naphtholdisulfosäure R
Bordeaux G	Amidoazotuluolsulfosäure	β-Naphtholsulfosäure S
Bordeaux B X	Amidoazoxyloldisulfosäure	β-Naphthol
Erythrin X	Amidoazobenzol	β-Naphtholtrisulfosäure
Croceïn B	Amidoazobenzol	α-Naphtholdisulfosäure Sch
Croceïn 3 B	Amidoazotoluol	α-Naphtholdisulfosäure Sch

Tuchrot. Hierher zählen auch Farbstoffe, welche unter der Bezeichnung „Tuchrot" im Handel zu finden sind, die teils zum Färben auf ungebeizte, teils auf chromgebeizte Wolle angewendet werden. Z. B.

Handelsbezeichnung	Aus Diazoverbindung von	Und Komponente
Tuchrot G (Bayer)	Amidoazobenzol	α-Naphtholsulfosäure NW
Tuchrot B	Amidoazotoluol	α-Naphtholsulfosäure NW
Tuchrot 3 G (Bayer)	Amidoazotoluol	β-NaphthylaminsulfosäureBr
Tuchrot 3 B (Bayer)	Amidoazotoluol	Äthyl-β-Naphthylamin-δ-sulfosäure
Tuchrot G (Oehler)	Amidoazotoluol	β-Naphtholsulfosäure S
Tuchrot B (Oehler)	Amidoazotoluol	β-Naphtholdisulfosäure R
Tuchrot G (Kalle)	Amidoazobenzolsulfosäure	β-Naphthol
Tuchscharlach R	Amidoazotoluolsulfosäure	β-Naphthol

Walkorange (Dahl) entsteht aus Diazoazobenzolsulfosäure und Salizylsäure, färbt chromgebeizte Wolle orangerot und stellt ein in Wasser lösliches Pulver dar. Salzsäure erzeugt einen graugelben, Natronlauge einen dunkelroten Niederschlag; konzentrierte Schwefelsäure gibt eine violette Lösung.

Azoschwarz. Unter dieser Bezeichnung kommen Produkte in den Handel, welche durch Einwirkung von diazotierten Amidoazonaphthalinsulfosäuren (oder Amidonaphthalinazobenzolsulfosäuren u. s. w.) auf Naphtholsulfosäuren, Naphthylaminsulfosäuren, Phenyl-α-Naphthylamin etc. dargestellt werden und eine starke Verwendung in der Wollfärberei finden.

Die hier in Betracht kommenden Amidoazosulfosäuren werden durch Kombination der diazotierten Amidosulfosäure (β-Naphthylamin-α-monosulfosäure, β-Naphthylamindisulfosäure G etc.) mit α-Naphthylamin (oder Amidonaphtholäther) dargestellt. Die hierher gehörigen Produkte leiten sich somit vom Amidoazonaphthalin und seinen Analogen ab; sie sind Tetrazofarbstoffe, welche Naphthylamin in „Mittelstellung" enthalten. Solche Farbstoffe sind:

Handelsname	Diazotieren von	Kuppeln mit	Zwischenprodukt Diazotieren und Kuppeln mit
Naphtholschwarz B (Cassella)	β-Naphthylamin-γ-disulfosäure	α-Naphthylamin	β-NaphtholdisulfosäureR
Naphtholschwarz 6 B (Cassella)	α-Naphthylamin-disulfosäure	id.	id.
Azoschwarz O (Höchst)	β-Naphthylamin-mono-(resp.di-)sulfosäure	id.	id.

Handelsname	Diazotieren von	Kuppeln mit	Zwischenprodukt Diazotieren und Kuppeln mit
Naphthylaminschwarz D (Cassella)	α-Naphthylamindisulfosäure	α-Naphthylamin	α-Naphthylamin
Blauschwarz B (Bad. Anilin-u.Sodafabr.)	β-Naphthylaminmonosulfosäure	id.	β-NaphtholdisulfosäureR
Jetschwarz (Bayer)	Amidobenzoldisulfosäure	id.	Phenyl-α-Naphthylamin
Diamantschwarz (Bayer)	Amidosalizylsäure	id.	α-Naphtholsulfosäure 1,4
Viktoriaschwarz B (Bayer)	Sulfanilsäure	id.	Dioxynaphthalinsulfosäure S
Echtviolett rötlich (Bayer)	id.	id.	β-Naphtholsulfosäure S
Echtviolett bläulich (Bayer)	p-Toluidinsulfosäure	id.	id.
Anthrazitschwarz B (Cassella)	α-Naphthylamindisulfosäure	id.	Diphenyl-m-Phenylendiamin
Biebricher Patentschwarz RO, BO, 6 B O, 4 R N (Kalle)	?	Clèvesche α-Naphthylaminsulfosäuren 1,6 und 1,7	?
Anthracensäureschwarz (Cassella)	?	id.	?
Wollschwarz	Amidoazobenzolsulfosäure	Tolyl-α-naphthylamin	—

Hierher zu zählen sind wahrscheinlich die folgenden Farbstoffe, welche wohl ähnlich den obigen zusammengesetzt sein dürften.

Patentschwarz (B. A. S. F.), ein Säurefarbstoff, der als Blauholzersatz empfohlen wird.

Chrompatentschwarz T G, T B, T, T R (Kalle) sind Wollfarbstoffe, welche sauer gefärbt und zum Schluß mit $1^1/_2$-proz. Kaliumbichromat nachbehandelt werden.

Diaminogenschwarz (Cassella), aus 1,4-Acetyldiamidonaphthalin-7-sulfosäure, α-Naphthylamin und Amidonaphtholsulfosäure G und nachherigem Verseifen.

Diaminogenblau G G (Ersatz für Küpenindigo), ähnlich dem vorigen, aber an letzter Stelle 2,6-β-Naphtholdisulfosäure und

Diaminogenblau G, an letzter Stelle β-Naphtholdisulfosäure R.

Azosäureschwarz T L extra (Höchster Farbwerke) (Rev. Mat. Col. 1899, 198.) Rotbraunes, in Wasser mit schwarzvioletter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen orangeroten Niederschlag. Natronlauge führt die Farbe der Lösung in Braunviolett über; Zinnsalz und Salzsäure bewirken Reduktion; konzentrierte Schwefelsäure gibt eine gelblichrote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser gelblichbraun wird. Ist in Alkohol schwer löslich.

Ist eine Mischung eines schwarzblauen, grünen, violettblauen und orangen Farbstoffes. Wolle wird in saurem Bade unter Zusatz von Natriumsulfat schwarz gefärbt.

Schwarz für Wolle N 4 B (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1899, 125) stellt ein schwarzes, in kaltem Wasser mit schwarzvioletter Farbe lösliches Pulver dar und besteht aus dem Gemisch eines rötlich schwarzen und eines grünlichblauen Farbstoffes. Salzsäurezusatz bewirkt einen blauschwarzen Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung blau. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine grünlichschwarze Lösung; Wasser erzeugt darin einen schwarzblauen Niederschlag.

Färbt Wolle in einem mit Glaubersalz und Essigsäure versetzten Bade in blauschwarzen Tönen, die dem Blauholzschwarz ähnlich sind. Die Färbungen können mit Zinnsalz und mit Zinkstaub weiß geätzt werden.

Nerolschwarz B und B B (Berlin) (Rev. Mat. Col. 1899, 319) sind schwarzblaue Pulver, die in warmem Wasser mit violettschwarzer (B) bezw. bläulich violettschwarzer Farbe löslich sind. Salzsäure erzeugt in den Lösungen einen blauschwarzen, Natronlauge einen violettschwarzen Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure bilden sich grünblaue Lösungen, die beim Verdünnen mit Wasser rötlichblau, zuletzt schwarzblau werden.

B ist eine Mischung von B B und einem Orange und gibt deshalb ein Schwarz, das weniger blaustichig ist. Dienen zum Färben der Wolle. Gefärbt wird in Gegenwart von Glaubersalz und Essigsäure. Die Färbungen zeichnen sich durch hohe Waschechtheit aus.

Wollschwarz (Man. néer. Delft) (Rev. Mat. Col. 1900, 9) ist ein dem Naphtholschwarz analoger Farbstoff, der H-Säure als letzte Komponente enthält. Färbt Wolle am besten aus essigsaurem Bad.

Ist ein violettschwarzes Pulver, das sich schon leicht in kaltem Wasser mit schwarzvioletter Farbe auflöst. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wäßrigen Lösung violettschwarze Niederschläge. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine grünlichschwarze Lösung.

Halbwollschwarz B und R (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1899, 248) sind braunschwarze Pulver, die sich mit blauschwarzer Farbe in Wasser lösen. Natronlauge erzeugt einen schwarzblauen, Salzsäure einen blau-

schwarzen bezw. schwarzvioletten Niederschlag. Die Farbstoffe lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Halbwolle färbt sich gleichmäßig in neutralem, glaubersalzhaltigem Bad. Die Marke B gibt ein tiefes Schwarz, die Marke R ein rotstichiges Schwarz.

Diamantschwarz 2 B (Bayer) (Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 129) scheint ein Gemisch aus einem violettschwarzen und einem blaugrünen Farbstoff zu sein und stellt ein schwarzes, in Wasser leicht mit dunkelblauer Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge bewirkt in der wäßrigen Lösung keine Änderung; Salzsäure erzeugt darin einen dunkelblauen Niederschlag. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grünstichig blauschwarzer Farbe; beim Verdünnen entsteht ein blauschwarzer Niederschlag.

Färbt Wolle in Gegenwart von Glaubersalz, Essigsäure und etwas Bichromat bläulichschwarz.

Dianilschwarz H W (Höchst) (Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 94) ist im besonderen zum Färben gemischten Fasermaterials bestimmt. Halbwolle wird aus kurzem Bad bei 90° bis 100° mit 20—30 Proz. Glaubersalz gefärbt; Halbseide aus einem Bade von Seife, Soda und Kochsalz.

Ist ein bläulichgraues Pulver, welches sich in kaltem Wasser mit blauschwarzer Farbe löst. Natronlauge macht die Lösung schwarzviolett; Salzsäure erzeugt einen schwarzblauen Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine grünlichschwarze Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird und in der zuletzt ein schwarzblauer Niederschlag entsteht.

Kupferblau B (Höchst) (Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 94) färbt Wolle, in Gegenwart von Kupfervitriol nach einem speziellen Verfahren, in rotstichigblauen Nuancen.

Stellt ein braunes, in Wasser mit violettblauer Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure macht die Lösung gelbrot; Natronlauge erzeugt einen blauroten Niederschlag. Die violette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Hinzufügen von Wasser violett, dann gelbrot, dann blaurot.

Kupferschwarz S (Höchst) (Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 94) ist Kupferblau B, das mit Gelb abgetönt ist.

Toluylenschwarz G, Halbwollschwarz B und T (Oehler) ***Palatinschwarz 4 B*** (B. A. S. F.) (Dr. S. Jakobi, Ch.-Ztg. 1900, 493) [aus Sulfanilsäure, α-Naphthylamin- und Amido-Naphtholsulfosäure].

Janusfarben (Höchst) sind eine Gruppe stark basischer Azofarbstoffe, die sich durch eine ausgesprochene Verwandtschaft zu den tierischen wie vegetabilischen Fasern auszeichnen und sich deshalb in erster

Linie zum Färben von halbwollenen Garnen und Geweben in einem Bade, am besten unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure, empfehlen. Auf vegetabilische Fasern können sie auch mit Tannin und Antimon in Form von sehr seifen- und kochechten Lacken fixiert werden. Sie können auch auf ungebeizte Baumwolle gefärbt und durch Nachbehandlung mit einem Tannin, Antimonsalz und Säure enthaltenden Bade in die echten Tannin-Antimonlacke übergeführt werden.

Die gelben, roten und braunen Farbstoffe sind Diazoderivate von Amidoammonium- und Amidobenzylaminverbindungen, die blauen und grünen Azoderivate verschiedener Safranine (verwandt mit Indoïn, s. weiter unten) und finden sich unter folgenden Benennungen im Handel:

Janusgelb R; Janusbraun R und B; Janusrot B; Janusbordeaux B; Janusgrau B (aus Diazosafranin und Phenol; scheint identisch zu sein mit Diazinschwarz [Kalle]); Janusblau R und G; Janusdunkelblau B und R; Janusgrün B und G (aus Diazosafranin und Dimethylanilin), identisch mit Diazingrün [Kalle]).

7. Tetrazofarbstoffe aus Benzidin und seinen Analogen.

Aus dem Benzidin und homologen bezw. analogen Basen sind im Laufe der letzten 15 Jahre zahlreiche Azofarbstoffe dargestellt worden, welche die Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle anzufärben. Die erhaltenen Färbungen sind meist sehr echt gegen Seife; geringer ist bei vielen die Lichtechtheit; manche werden durch Säuren in auffallender Weise modifiziert.

Chrysamin G bildet sich beim Kuppeln von Tetrazodiphenyl mit 2 Mol. Salizylsäure und stellt ein gelbbraunes Pulver oder eine Paste dar. Ist in Wasser sehr schwer löslich; in der wäßrigen Lösung erzeugt Salzsäure einen braunen Niederschlag; Natronlauge gibt eine rotbraune Färbung. Mit Schwefelsäure bildet sich eine rotviolette Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein brauner Niederschlag ausfällt. Baumwolle wird mit 10-proz. phosphorsauren Natron und $2^1/_2$-proz. Seife gelb gefärbt.

Chrysophenin entsteht durch Äthylierung des Brillantgelb und bildet ein orangegelbes Pulver, das in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht mit rotgelber Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen braunen Niederschlag; Zusatz von Natronlauge macht die Färbung gelb und bewirkt das Auftreten oranger Flocken. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine rotviolette Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser blaue Flocken präzipitiert werden.

Baumwolle wird aus einem Kochsalz- oder Seifenbad gefärbt. Wolle kann aus alkalischem oder saurem Bade gefärbt werden.

Pyraminorange 3 G (B. A. S. F.) (Rev. Mat. Col. 1899, 250) ist ein orangebraunes Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, besser in warmem Wasser mit orangegelber Farbe löslich ist. Natronlauge erzeugt in der wäßrigen Lösung einen orangegelben, Salzsäure einen braunen Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung, auf Zusatz von Wasser tritt ein bläulichroter Niederschlag auf, der zuletzt gelblichbraune Farbe annimmt.

Wird mit Glaubersalz und Soda gefärbt und ist speziell zum Färben von Baumwolle bestimmt, doch können auch Seide, Wolle, Halbseide und Halbwolle damit gefärbt werden. Die Färbungen sind gelbstichiger als die mit Pyraminorange erzeugten.

Weitere, die Baumwolle direkt gelb bis braun färbende Erzeugnisse sind:

Diamingelb A; Diaminechtgelb B; Diaminorange G und B; Baumwollbraun A, N, 3 G; Diaminbraun N, B; Diazobraun; Kolumbiagelb: ferner:

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotieren von	Und kombinieren mit
Kongogelb	Benzidin	1 Mol. Phenol
		1 - Sulfanilsäure
Chrysamin R	Tolidin	2 - Salizylsäure
Kresotingelb G	Benzidin	2 - Kresotinsäure
Kresotingelb R	Tolidin	2 - id.
Diamingelb N	Äthoxybenzidin	1 Salizylsäure | nach der Kuppelung
		1 - Phenol / Äthylieren
Benzoorange	Benzidin	1 - Salizylsäure
		1 - Naphthionsäure
Toluylenorange G	Tolidin	1 - Kresotinsäure
		1 - m-Toluylendiaminsulfosäure
- R	id.	2 - id.
- RR	Toluylendiaminsulfosäure	2 β-Naphthylamin
Pyraminorange	Benzidindisulfosäure	2 - Nitro-m-phenylendiamin
Alkaligelb R	Benzidin	1 - Salizylsäure
		1 - Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure
Carbazolgelb	Diamidocarbazol	2 - Salizylsäure
Brillantgelb	Diamidostilbendisulfosäure	2 - Phenol
Hessischgelb	id.	2 - Salizylsäure
Diamingoldgelb	1,5-Naphthylendiamindisulfosäure	2 - Phenol (nach der Kuppelung Äthylieren)
Baumwollgelb G	p-Amido-acetanilid	Salizylsäure (nach dem Kuppeln Verseifen und mit Phosgen Behandeln)

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotieren von	Und kombinieren mit
Tuchorange	Benzidin	1 Mol. Salizylsäure
		1 - Resorcin
Tuchbraun, rötlich	id.	1 - Salizylsäure
		1 - α-Naphtholsulfosäure NW
Tuchbraun, gelblich	id.	1 - Salizylsäure
		1 - 2,7-Dioxynaphthalin
Diamantflavin G	id.	1 - Salizylsäure (das Zwischenprodukt wird verkocht)
Diaminbraun V	id.	1 - Amidonaphtholsulfosäure G (alkalisch)
		1 - m-Phenylendiamin
Helgolandgelb	Diamidodiphenylthioharnstoff	2 - Phenol
Diaminkatechu	Naphthylendiamin	2 - α-Naphthylamindisulfosäure

Kongorot entsteht aus 1 Mol. Benzidin und 2 Mol. Naphthionsäure. Die freie Sulfosäure besitzt eine braune Farbe, ihre Salze sind rot gefärbt. Das Handelsprodukt stellt ein rotbraunes Pulver dar, welches sich in Wasser mit rotbrauner Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt einen blauen, verdünnte Essigsäure einen blauvioletten Niederschlag. Mit Natronlauge entsteht ein roter Niederschlag, der in Wasser löslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, Baumwolle wird aus einem Bad mit Seife und Kochsalz oder Glaubersalz direkt rot gefärbt. Die rote Farbe wird selbst durch verdünnte Säuren in eine blaue verwandelt. Das gebläute Kongorot ist äußerst empfindlich gegen Alkalien. Anhaltendes Waschen mit Brunnenwasser genügt schon, um die rote Farbe wiederherzustellen.

Ebenso wird die blaue Farbe durch Anilin gerötet (Anwendung des Kongorotes zum Titrieren von Anilin s. S. 887).

Benzopurpurin 4B, aus 1 Mol. Tolidin und 2 Mol. Naphthionsäure. Ist dem Kongo ähnlich, aber weniger säureempfindlich und stellt ein braunes, in Wasser mit braunroter Farbe lösliches Pulver dar. Verhält sich im übrigen ähnlich dem vorigen.

Deltapurpurin 5B bildet sich aus 1 Mol. Tolidin und 2 Mol. roher Deltasäure. Ist ebenfalls weniger säureempfindlich als Kongo. Stellt ein Gemisch dar aus Diaminrot B und 3 B, sowie von Benzopurpurin B.

Diaminrot 10B (L. Cassella & Co.) (Journ. Soc. Dy. and Col., Juni 1899) färbt Baumwolle unter Zusatz von 2 Proz. Soda und 20 Proz. Glaubersalz karmoisinrot. Wird mit konz. Schwefelsäure schwarzblau; Salzsäure macht olivengrün; Natronlauge bewirkt keine Änderung.

Anthracenrot bildet sich durch Kuppeln von o-Nitrotetrazodiphenyl mit 1 Mol. Salizylsäure und 1 Mol. α-Naphtholsulfosäure NW. Das Handelsprodukt stellt ein braunrotes Pulver dar, welches in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem mit roter Farbe löslich ist. Natronlauge bewirkt in der wäßrigen Lösung keine Veränderung, während darin durch Salzsäure rote Flocken gefällt werden. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine karmoisinrote Lösung, in der beim Verdünnen mit Wasser ein braunroter Niederschlag auftritt. Eignet sich nicht zum Färben von Baumwolle, dagegen gut zum Färben von ungebeizter oder mit Chrom gebeizter Wolle.

Salicinrot 2G, G und B (Kalle) (Rev. Mat. color. 1899, 250). Sind braune (2G), rotbraune (G) oder grünschwarze (B) Pulver, die schon in kaltem Wasser mit gelblichroter oder blauroter Farbe löslich sind. Salzsäure erzeugt in einer konzentrierten Lösung einen rotbraunen Niederschlag, der sich auf Zusatz von viel Wasser wieder auflöst.

Natronlauge gibt gelblichbraune (2 G) oder gelbstichigrote (G) oder blaustichigrote Lösungen. Mit konz. Schwefelsäure entstehen kirschrote oder violette (B) Lösungen.

Färben Wolle mit 10 Proz. Glaubersalz und 2 Proz. Schwefelsäure in gelblich- bis bläulichroten Tönen an. Durch Nachbehandlung mit 1 Proz. Bichromat oder 1 Proz. Fluorchrom (auf dem gleichen Bade) erhält man walkechte, aber nicht mehr so lebhafte Färbungen. Die Marke B ist dargestellt aus Nitrobenzidin, 1 Mol. Salizylsäure und 1 Mol. β-Naphthol und nachträgliches Sulfieren (Ch.-Ztg. 1900, 493).

St. Denis-Rot aus Diamidoazoxytoluol und 2 Mol. α-Naphtholsulfosäure NW. Das Handelsprodukt ist ein rotes Pulver, welches in Alkohol wenig, in Wasser mit roter Farbe löslich ist. In der wäßrigen Lösung bewirkt Salzsäure einen roten, Natronlauge einen ziegelroten Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rote Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff als roter Niederschlag ausfällt.

Wird von Baumwolle nicht so leicht aufgenommen, wie die Benzidinfarben. Es wird in natronlaugehaltigem Bade gefärbt.

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotieren von	Und kombinieren mit
Diaminechtrot F	Benzidin	1 Mol. Salizylsäure
		1 - Amidonaphtholsulfosäure G
Diaminscharlach B	id.	1 - Phenol
		1 - Naphtholdisulfosäure G (nach dem Kuppeln Äthylieren)
Benzopurpurin B	Tolidin	2 - β-Naphthylaminsulfosäure Brönner
id. 6B	id.	2 - α-Naphthylaminsulfosäure L

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotieren von	Und kombinieren mit
Diaminrot B	id.	1 Mol. β-Naphthylaminsulfosäure F
		1 - - Br
id. 3B	id.	2 - - F
Rosazurin G	id.	1 - Äthyl-β-naphthylaminsulfosäure F
		1 - β-Naphthylaminsulfosäure F
id. B	id.	2 - Äthyl-β-naphthylaminsulfosäure F
Brillantpurpurin R	id.	1 - β-Naphthylamindisulfosäure R
		1 - Naphthionsäure
Kongo 4R	id.	1 - -
		1 - Resorcin
Brillantkongo R	id.	1 - β-Naphthylamindisulfosäure R
		1 - β-Naphthylaminsulfosäure Br
Glycinrot	Benzidin	1 - α-Naphthylglycin
		1 - Naphthionsäure
Brillantkongo G	id.	1 - β-Naphthylamindisulfosäure R
		1 - - Br
Rouge M	id.	1 - m-Amidophenol
		1 - Naphthionsäure
Essisch-Bordeaux	Diamidostilbendisulfosäure	2 - α-Naphthylamin
Essisch-Purpur N	id.	2 - β-Naphthylamin
Essisch-Brillantpurpur	id.	2 - β-Naphthylaminsulfosäure Br
Essisch-Purpur B	id.	2 - eines Gemenges von β-Naphthylaminsulfosäure Br und - F
Essisch-Purpur D	id.	2 - - D
Dick Scarlet YS	Diamidoazoxytoluol	1 - α-Naphtholsulfosäure NW
		1 - β-Naphthol
Red and Milling Scarlet	id.	1 - α-Naphtholsulfosäure NW
		1 - β-Naphtholdisulfosäure R
Benzorot	p-Amidoacetanilid	Naphthionsäure (nach dem Kuppeln Verseifen und mit Phosgen Behandeln)
Naphthylenrot	1,5-Diamidonaphthalin	2 Mol. Naphthionsäure
Thiosrot	Diamidodiphenylthioharnstoff	2 - -
Tolylenrot (Oehler)	Dichlorbenzidin	2 - β-Naphthylamin-β_2 β_{31}-disulfosäure
Dianolbrillantrot (Levinstein)		
Chlorantinrot 8B (Ges. f. chem. Ind. Basel)		
Chinrot NO	Athoxybenzidin	1 - β-Naphthylaminmonosulfosäure F
		1 - - Br

Hier anzureihen sind ferner Diaminbordeaux B und S, wahrscheinlich auch ***Benzorot S G*** (Bayer) (Rev. Général. des Mat. Color. 1900, 129) ist ein braunschwarzes Pulver, das sich schon in kaltem Wasser mit blaustichigroter Farbe auflöst.

Natronlauge und Salzsäure erzeugen in der wäßrigen Lösung violettrote Niederschläge. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine violettschwarze Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff in violettbraunen Flocken gefällt wird.

Färbt Baumwolle direkt am besten mit Glaubersalz und Seife in blaustichigroten Tönen (ähnlich den Geraninfärbungen).

Braun S D P (Poirrier) ist dem Rouge de St. Denis verwandt. Löst sich in kochendem, stark alkalischem Wasser. Färbt Baumwolle unter Zusatz von 20 Proz. Soda und 20 Proz. Kochsalz. Hierher gehört wahrscheinlich auch ***Tronarot*** (Bayer) (Ch.-Ztg. 1900, 493).

Kongo-Korinth B bildet sich durch Kuppelung von Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. α-Naphtholsulfosäure NW.

Das Handelsprodukt stellt ein grünschwarzes Pulver dar, welches in Wasser mit fuchsinroter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen violetten Niederschlag, Natronlauge eine kirschrote Färbung. Konz. Schwefelsäure bildet eine blaue Lösung, in welcher beim Verdünnen mit Wasser ein violetter Niederschlag auftritt.

Baumwolle wird braunviolett angefärbt.

Benzoazurin G entsteht durch Kombinieren von diazotiertem Dianisidin mit 2 Mol. α-Naphtholsulfosäure NW. Das Handelsprodukt ist ein blauschwarzes, in Wasser mit blauvioletter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen violetten Niederschlag, Natronlauge gibt eine rote Färbung. In konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus der durch Verdünnen mit Wasser ein Niederschlag erzeugt wird. Färbt Baumwolle blau. Beim Erwärmen wird die gefärbte Faser rötlich, beim Erkalten wieder blau.

Diaminblau 3R entsteht aus Äthoxybenzidin und 2 Mol. Naphtholsulfosäure NW. Das Handelsprodukt stellt ein schwarzes, in heißem Wasser leicht lösliches Pulver dar; ist in Alkohol schwer löslich. Die wäßrige Lösung wird durch Salzsäure nicht verändert, dagegen durch Natronlauge rotviolett. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine dunkelblaue Lösung, in welcher beim Verdünnen mit Wasser ein violetter Niederschlag auftritt. Ungebeizte Baumwolle wird rotstichigblau gefärbt.

Diaminreinblau (Benzoreinblau) bildet sich durch Kuppeln von diazotiertem Dianisidin mit 2 Mol. Amidonaphtholdisulfosäure H in alkalischer Lösung. Stellt ein blauschwarzes, in Alkohol unlösliches, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge färbt

die wäßrige Lösung röter und dunkler; Salzsäure ist ohne Wirkung. In konz. Schwefelsäure ist der Farbstoff mit blaugrüner Farbe löslich. Färbt ungebeizte Baumwolle rein blau.

Analoge Farbstoffe sind: Diaminblau RW, BG; Diaminreinblau FF; Diaminbrillantblau G; Diaminneublau R und G; Chicagoblau; Chicagograu; Diaminogen B, extra; Diaminogenblau; Diazoblau; Kolumbiablau G und R; ferner:

Trisulfonviolett B (Sandoz). Ist ein dunkelbronzeglänzendes Pulver, das in Wasser leicht mit violetter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt einen blauvioletten Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung violettrot. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine grünblaue Lösung, die beim Verdünnen einen violetten Niederschlag gibt.

Mit 30 Proz. Kochsalz aus neutralem oder schwach alkalischem Bade färbt es auf ungebeizte Baumwolle ein schönes, klares Violett; das Bad wird nur unvollständig ausgezogen; bei Zusatz von 2 Proz. Alaun dagegen fallen die Färbungen erheblich tiefer aus.

Wolle wird aus essigsaurem Bade ziemlich rotstichiger als Baumwolle angefärbt; auch aus neutralem Bade wird bei Halbwollfärbungen die Wolle stärker und rotstichiger gefärbt als die Baumwolle.

Trisulfonblau R (Sandoz). Dunkelbronzeglänzendes Pulver. In Wasser leicht mit blauvioletter Farbe löslich; Natronlauge macht rotviolett; Schwefelsäure gibt eine grünblaue Lösung, die beim Verdünnen durch einen violetten Niederschlag getrübt wird.

Wird gefärbt wie Trisulfonviolett B und gibt dabei auf ungebeizter Baumwolle ein schönes Rotblau von Brune-Nuance, färbt wie Trisulfonviolett B aus neutralem Bade bei gemischten Geweben Wolle, bezw. Seide etwas stärker und rotstichiger als Baumwolle.

Trisulfonblau B stellt ein blaugraues Pulver dar, welches in Wasser leicht mit reinblauer Farbe löslich ist. In der wäßrigen Lösung erzeugt Salzsäure einen blauen Niederschlag. Natronlauge macht rotviolett, H_2SO_4 grünblau, beim Verdünnen blauvioletter Niederschlag.

Färbevorschrift wie für Trisulfonviolett B; liefert dabei ein lebhaftes Blau, in Nuance zwischen Diaminblau 2 B und 3 B liegend. Da es aus neutralem oder schwach alkalischem Bade Halbwolle wie Halbseide annähernd seidengleich anfärbt (die animalische Faser ist um ein Geringes rotstichiger und stärker), so eignet sich Trisulfonblau B sehr gut zum Färben gemischter Stoffe.

Der Farbstoff ist wie Trisulfonblau R und Trisulfonviolett B kupferempfindlich, wobei die Nuance stark gerötet wird.

Eine Behandlung in kalter Flotte mit 1—2 Proz. Bichromat dagegen ändert die Nuance aller drei Farbstoffe kaum, macht die Färbungen aber bedeutend licht- und waschechter.

Diaminschwarz B o (Cassella) entsteht durch Kuppelung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit 2 Mol. Amidonaphtholsulfosäure G in alkalischer Lösung. Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das in Wasser mit violettschwarzer Farbe, in Alkohol schwer löslich ist. Die wäßrige Lösung wird durch Natronlauge violett, Salzsäure erzeugt darin einen blauen Niederschlag. Konz. Schwefelsäure gibt eine blaue Lösung; beim Verdünnen mit Wasser tritt ein rotblauer Niederschlag auf.

Ungebeizte Baumwolle wird direkt graublau gefärbt. Nach dem Diazotieren und Kuppeln mit geeigneten Entwicklern, wie β-Naphthol und Resorcin, entsteht ein sattes Schwarz.

Diaminschwarz B H aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Amidonaphtholsulfosäure G und 1 Mol. Amidonaphtholsulfosäure H.

β-Diaminschwarz B (Rev. Gén̈r. Mat. Color. 1900, 6) (Cassella). Bläulichgraues Pulver, das sich in Wasser mit rötlichblauer Farbe leicht auflöst. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wäßrigen Lösung blaue Niederschläge. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff in blauen Flocken wieder ausfällt.

Färbt Baumwolle direkt. Durch Diazotieren auf der Faser und Entwickeln mit β-Naphthol entsteht ein sehr wasch- und lichtechtes Blauschwarz.

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotieren von	Und kombinieren mit
Azoviolett	Dianisidin	1 Mol. Naphthionsäure
		1 - α-Naphtholsulfosäure NW
Heliotrop B	id.	2 - Äthyl-β-naphthylaminsulfosäure F
Rosazurin G	Tolidin	2 - -
id. B	id.	2 - -
Kongo-Korinth G	Benzidin	1 - Naphthionsäure
		1 - α-Naphtholsulfosäure NW
Heliotrop 2 B	id.	1 - β-Naphtholsulfosäure B
		1 - α-Naphtholsulfosäure Sch
Kongoviolett	id.	2 - β-Naphtholsulfosäure B
Azoorsellin	id.	2 - α-Naphtholsulfosäure NW
Diaminviolett N	id.	2 - Amidonaphtholsulfosäure G (in saurer Lösung)
Oxaminviolett	id.	2 - β_1-Amido-α_2-naphthol-β_4-sulfosäure (in alkalischer Lösung)
Glycinkorinth	id.	2 - Naphthylglycin
Hessisch-Violett	Diamidostilbendisulfosäure	1 - α-Naphthylamin
		1 - β-Naphthol
Diaminblau B B	Benzidin	2 - Amidonaphtholdisulfosäure H (in alkalischer Lösung)

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotieren von	Und kombinieren mit
Azoblau	Tolidin	2 - α-Naphtholsulfosäure NW
Diaminblau B X	id.	1 - -
		1 - Amidonaphtholdisulfosäure H (in alkalischer Lösung)
id. 3 B	id.	2 - Amidonaphtholdisulfosäure H (in alkalischer Lösung)
Oxaminblau R	id.	1 - α-Naphtholsulfosäure NW
		1 - β_1-Amido-α_3-naphthol-β_4-sulfosäure (in alkalischer Lösung)
Benzoazurin 3 G	Diasinidin	2 - α-Naphtholsulfosäure C
Brillantazurin 5 G	id.	2 - Dioxynaphthalinsulfosäure S
Direktblau B	id.	1 - α-Naphtholsulfosäure NW
		1 - Dioxynaphthoëmonosulfosäure
Diaminblau B	Äthoxybenzidin	1 - β-Naphtholdisulfosäure δ
		1 - α-Naphtholsulfosäure NW
Glycinblau	Benzidinsulfon	2 - α-Naphthylglycin
Naphthylblau 2 B	Benzidindikarbonsäure	2 - Benzoyl-1-amido-8-naphthol-5-monosulfosäure
Direktgrau R	Benzidin	2 - Dioxynaphthoësulfosäure
Azoschwarzblau	Tolidin	1 - m-Oxydiphenylamin
		1 - Amidonaphtholsulfosäure H
Azomauve B	id.	1 - α-Naphthylamin
		1 - Amidonaphtholsulfosäure H (in alkalischer Lösung)
Direktblau R	id.	1 - α-Naphtholsulfosäure NW
		1 - Dioxynaphthoësulfosäure
Direktgrau B	id.	2 - -
Diaminblauschwarz E	Äthoxybenzidin	1 - β-Naphtholdisulfosäure δ
		1 - Amidonaphtholsulfosäure G (in alkalischer Lösung)
Diaminschwarz B o	id.	2 - Amidonaphtholsulfosäure G (in alkalischer Lösung)
Violettschwarz	Acetanilid	1 - α-Naphtholsulfosäure NW (Abspalten der Acetylgruppe, Diazotieren des Zwischenproduktes und Kombinieren mit 1 Mol. α-Naphthylamin)
Diazoschwarz	Benzidin	2 - α-Naphthylaminsulfosäure L
Diazobrillantschwarz	Tolidin	2 - -
Diazurin	Dianisidin	2 - -

Ferner: Diaminschwarz B H; Diamintiefschwarz SS, OO; Diaminschwarzblau B; Oxydiamintiefschwarz N, NR, SOOO; Diazoblauschwarz

RS; Direkttiefschwarz R, T; Direktblauschwarz B; Kolumbiaschwarz; Nyanzaschwarz; Taboraschwarz; Sambesischwarz B R.

Sambesi-Indigoblau R (Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 64) (Berliner Aktiengesellschaft). Dunkelviolettes Pulver, das sich in Wasser mit violettschwarzer Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen blauen, Natronlauge einen schwarzvioletten Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine grünlichblaue Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff als blauer Niederschlag ausfällt.

Färbt Baumwolle direkt und erzeugt darauf durch Diazotieren und Entwickeln mit β-Naphthol ein etwas rotstichiges, wasch-, säure- und alkaliechtes Dunkelblau.

Rosanthrene O, R, A, B, C B (G. f. ch. J.) sind Diazotierungsfarbstoffe mit lebhafter türkischrotähnlicher Nuance von guter Wasch- und Säureechtheit. Sie werden mit Glaubersalz, Soda und Seife gefärbt, diazotiert und mit β-Naphthol entwickelt.

Ihre Darstellung erfolgt durch Kuppeln von Diazoverbindungen mit m-Amidobenzoyl-Amidonaphtholsulfosäuren.

Sulfonazurin entsteht aus Benzidinsulfondisulfosäure und 2 Mol. Phenyl-β-Naphthylamin. Das Handelsprodukt stellt ein graublaues Pulver dar, das in Alkohol und Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure fällt aus der wäßrigen Lösung einen blauen Niederschlag, Natronlauge ebenfalls. Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit violetter Farbe: beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich schwarzviolette Flocken aus.

Eignet sich mehr zum Färben von Wolle (mit Glaubersalz und essigsaurem Natron) als zum Färben von Baumwolle.

Ihm nahe verwandt sind Brillantsulfonazurin, Sulfoncyanine, Sulfonbraun und wahrscheinlich auch die nachstehenden Farbstoffe.

Sulfonsäureblau B (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1898, 26) stellt ein blaues, in Wasser mit violettblauer, in Alkohol mit blauer Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure verändert die Farbe der wäßrigen Lösung in Grünlichblau, Natronlauge in Rot. Konz. Schwefelsäure gibt eine blaue Lösung, die beim Verdünnen grünlichblau wird.

Die Wolle wird gefärbt in einem Bade mit Glaubersalz und Essigsäure.

Sulfonsäureblau B (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1898, 26) ist dem vorigen ähnlich. Das blaue Pulver löst sich in Wasser mit blauer Farbe; Salzsäure macht die Lösung grünlichblau, Natronlauge hellrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

8. Polyazofarbstoffe.

Benzoschwarzblau G (Bayer) (aus 1 Mol. Benzidindisulfosäure, 1 Mol. α-Naphtholsulfosäure NW und 1 Mol. α-Naphthylamin; das ent-

standene Zwischenprodukt wird wieder diazotiert und mit einem weiteren Molekül α-Naphtholsulfosäure NW gekuppelt). Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das in Alkohol unlöslich ist, sich aber mit blauschwarzer Farbe in Wasser auflöst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen schwarzblauen Niederschlag; Natronlauge färbt blau. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine schwarzgrüne Lösung; beim Verdünnen tritt ein Niederschlag auf.

Baumwolle wird direkt schwarzblau angefärbt.

Benzoschwarzblau R leitet sich vom Tolidin ab und ist dem vorigen ähnlich.

Benzoschwarz 5 G (Bayer) ist:

Benzidindisulfosäure — α-Naphthylamin-Dioxynaphthalindisulfosäure S
Benzidindisulfosäure — Dioxynaphthalindisulfosäure S.

Direktschwarz V (Sandoz). Das Handelsprodukt ist ein grauschwarzes Pulver, das in Wasser mit violettschwarzer Farbe löslich ist. Salzsäure gibt in der Lösung einen blauschwarzen Niederschlag. Natronlauge macht rotviolett.

Konz. H_2SO_4: Blau, beim Verdünnen blauschwarzer Niederschlag. Ungebeizte Baumwolle wird aus neutralem oder schwach alkalischem kochenden Bade unter Zusatz von 15 Proz. Kochsalz oder kalz. Glaubersalz in mauvegrauen bis schwarzvioletten Nuancen gefärbt. Es läßt sich ferner nach Diazotierung auf der Faser mit β-Naphthol zu Dunkelmarineblau, mit Diaminen zu Blauschwarz entwickeln.

Chloraminschwarz N (Sandoz). Ist ein dunkelbronzeglänzendes Pulver. Lösung in Wasser dunkelblaugrün; Salzsäure gibt in derselben einen blauen, Natronlauge einen blaugrünen Niederschlag.

Konz. H_2SO_4: Blau, beim Verdünnen blauer Niederschlag. Gibt auf ungebeizte Baumwolle, sowie Halbwolle und Halbseide in hellen Nuancen graue, in 5—6-proz. dagegen grünlichschwarze Färbungen.

Benzograu (Bayer):

Benzidin — Salizylsäure
Benzidin — α-Naphthylamin-α-Naphtholsulfosäure NW.

Baumwolle wird grau angefärbt. Der Farbstoff stellt ein grauschwarzes, in Wasser mit rotbrauner Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge bewirkt keine Veränderung; Salzsäure erzeugt einen schwarzen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff in schwarzen Flocken gefällt wird.

Benzoindigblau (Bayer):

Tolidin — Dioxynaphthalinsulfosäure S
Tolidin — α-Naphthylamin-Dioxynaphthalinsulfosäure S

ist ein graues, in Wasser leicht mit violetter Farbe lösliches Pulver; durch Natronlauge wird die wäßrige Lösung rotviolett; Salzsäure er-

zeugt einen blauvioletten Niederschlag. Konz. Schwefelsäure gibt eine graublaue Lösung, aus der beim Verdünnen violettblaue Flocken niedergeschlagen werden.

Färbt Baumwolle indigoblau.

Hierher gehören auch Benzomarineblau, Benzocyanin und Kongoechtblau.

Toledoblau V (Leonhardt) (Rev. Mat. Col. 1898, 419) gehört wahrscheinlich auch in diese Gruppe; ist ein graublaues, schon in kaltem Wasser leicht mit blauer Farbe lösliches Pulver. Natronlauge bewirkt in der wäßrigen Lösung keine Veränderung, während Salzsäure darin einen blauen Niederschlag erzeugt. Mit konz. Schwefelsäure wird eine grünlichschwarze Lösung erhalten, die beim Zugießen von Wasser eine violettrote, dann rote Farbe annimmt und schließlich einen schmutziggrauen Niederschlag ergibt.

Färbt Baumwolle direkt unter Zusatz von Glaubersalz und Soda oder Seife zum Bade.

Acetylenblau 6 B, 3 B, B X, 3 R (Ges. f. chem. Ind.) (Rev. Mat. Col. 1899, 249) färben Baumwolle direkt aus neutralem Bad in Gegenwart von Glaubersalz. Lösen sich in kaltem Wasser mit blauer, bezw. violetter Farbe. Salzsäure erzeugt in den wäßrigen Lösungen Niederschläge von blauer, bezw. rötlichblauer (3 R) Farbe. Natronlauge ist auf 6 B ohne Wirkung; die Lösung von 3 B wird rötlicher, diejenige von B X rotblau und diejenige von 3 R rot. Konz. Schwefelsäure gibt eine grünlichblaue (6 B) oder bläulichgrüne (3 B) oder blaue (B X und 3 R) Lösung.

Indigenblau B B, B, R (Ges. f. chem. Ind.) (Rev. Mat. Col. 1899, 249) sind nach dem Typus

Paradiamin — Amidonaphtholsulfosäure-Kresidin
Paradiamin — Naphtholsulfosäure

zusammengesetzt und gleichen in ihrem Verhalten den Diaminogenfarbstoffen. Sie werden auf kochendem Bade mit Kochsalz oder Glaubersalz und wenig Seife oder Soda gefärbt. Die direkten Färbungen sind matt und bieten kein Interesse. Durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol erhält man aber grünstichig- bis rotstichigblaue Töne.

Direktindonblau R (Sandoz) ist ein blauschwarzes Pulver. Lösung in Wasser blauschwarz; Salzsäure gibt eine dunkelblaue Fällung; Natronlauge: Violette Lösung; konz. H_2SO_4: Blau, beim Verdünnen dunkelblaue Fällung.

Gibt mit 2 Proz. Soda und 15 Proz. Glaubersalz oder Kochsalz aus kochendem Bade auf ungebeizte Baumwolle graublaue bis indigoblaue Färbungen von guter Wasch- und Lichtechtheit; die Färbungen sind etwas rotstichiger als diejenigen von Diaminschwarz BH und lassen

sich wie letztere auf der Faser durch Diazotierung und Entwickeln mit Phenolen und Aminen in vollkommen wasch- und gut lichtechte Dunkelblau und Schwarz überführen.

Melogenblau B H (Sandoz). Blauschwarzes Pulver, das sich in Wasser mit blauvioletter Farbe löst. Mit Salzsäure entsteht in der Lösung ein violetter Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung violett.

H_2SO_4: Blau, beim Verdünnen blauvioletter Niederschlag. Melogenblau B H färbt aus neutralem oder schwach alkalischem Bade unter Zusatz von 20—30 Proz. Kochsalz oder Glaubersalz auf ungebeizte Baumwolle Indigoblau etwas grünstichiger als Diaminschwarz B H. Diese direkten Färbungen geben bei Diazotierung und nachheriger Entwickelung mit β-Naphthol bei 1—2 Proz. Farbstoff ein schönes Grau, bei Anwendung von 6 Proz. Melogenblau B H ein tiefes, ziemlich grünstichiges Schwarz von vollkommener Wasch- und sehr guter Lichtechtheit.

Chloraminblau 3 G und H W. Dunkelbronzeglänzendes Pulver, in Wasser mit blauer Farbe löslich. Salzsäure und Natronlauge geben blaue Färbung.

H_2SO_4: Blau, beim Verdünnen violettblauer Niederschlag.

Die Marken 3 G und H W geben, wie Chloramingrün gefärbt, auf ungebeizter Baumwolle 3 G ein grünstichiges, H W mehr ein schwarzstichiges Blau und eignen sich vorzüglich zur Färberei gemischter Gewebe.

Azokorinth (Oehler) ist:

Tolidin — Amidophenolsulfosäure III
Tolidin — Azonaphthionsäure-Resorcin.

Das Handelsprodukt stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, das in Wasser mit braunroter Farbe löslich ist. Natronlauge macht die Lösung mehr violettrot; Salzsäure erzeugt einen rötlichbraunen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine violettblaue Lösung, die beim Verdünnen einen braunen Niederschlag gibt. Ungebeizte Baumwolle wird braunviolett gefärbt.

Diaminbronze (Cassella):

Benzidin — Salizylsäure
Benzidin — Amidonaphtholdisulfosäure-H-m-Phenylendiamin.

Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das sich in heißem Wasser mit brauner Farbe auflöst. Natronlauge macht die Lösung heller, Salzsäure erzeugt einen braunen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine braunviolette Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein dunkler Niederschlag präzipitiert wird.

Färbt ungebeizte Baumwolle braun.

Benzoolive (Bayer):

Benzidin — Salizylsäure
Benzidin — α-Naphthylamin-Amidonaphtholdisulfosäure H.

Ungebeizte Baumwolle wird in olivgrünen Tönen angefärbt. Das Handelsprodukt ist ein schwarzes, in Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösliches Pulver. Natronlauge macht die Lösung braun, Salzsäure fällt den Farbstoff in schwarzgrünen Flocken. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine violette Lösung; beim Verdünnen entsteht ein grünschwarzer Niederschlag.

Hierher zu zählen sind wahrscheinlich auch:

Diphenylgelb (Geigy) (Rev. Mat. Col. 1898, 68), ein hellrotbraunes Pulver; die Lösung in Wasser ist trübe und braungelb; mit Salzsäure entsteht eine dunklere Lösung, desgleichen mit Natronlauge. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rotbraune Lösung.

Färbt Baumwolle direkt unter Zusatz von Glaubersalz aus kochendem Bade hellgelb. Durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat wird die Färbung alkaliecht.

Diphenylcitronin G (Geigy) (Rev. Mat. Col. 1898, 68) stellt ein hellrotbraunes, in Wasser mit hellgelber Farbe lösliches Pulver dar. Die Lösung wird durch Natronlauge nicht verändert; durch Salzsäure aber etwas heller. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rotbrauner Farbe.

Mekonggelb G (Durand):

Benzidin — Salizylsäure
Benzidin — Dioxydiphenylmethan — Salizylsäure

färbt Baumwolle im Seifenbade grünstichiggelb. Ist ein braunes, in Wasser mit gelblichbrauner Farbe lösliches Pulver. In der wäßrigen Lösung erzeugt Salzsäure einen braunen Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung röter. Konz. Schwefelsäure gibt eine violette Lösung, die auf Zusatz von Wasser sich durch Ausscheiden brauner Flocken trübt.

Ähnliche Farbstoffe liegen im Mekonggelb R und Azoorange R derselben Firma vor.

Chrombenzobraun 3 R (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1898, 421). Das Handelsprodukt ist ein graues Pulver, welches in Alkohol wenig, leicht dagegen in Wasser mit orangebrauner Farbe löslich ist. Salzsäure gibt in der wäßrigen Lösung einen braunen, Natronlauge einen rotbraunen Niederschlag. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe: durch Verdünnen mit Wasser wird ein blauer Niederschlag gebildet.

Auf Zusatz von Zinnsalz und Salzsäure entsteht zuerst ein brauner Niederschlag, der allmählich violettschwarz wird und sich in der Säure auflöst.

Eignet sich zum Färben der ungebeizten Baumwolle. Durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat und Kupfervitriol entstehen sehr widerstandsfähige Färbungen.

Trisulfonbraun B (Sandoz). Graubraunes Pulver, das in Wasser mit kaffeebrauner Farbe löslich ist. Durch Salzsäure entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. Natronlauge macht rotbraun.

H_2SO_4: Blauviolette Lösung, beim Verdünnen dunkelbrauner Niederschlag.

Trisulfonbraun B gibt mit 2 Proz. Soda und 15—20 Proz. Kochsalz gefärbt auf ungebeizter Baumwolle schön kaffeebraune Nuancen von guter Wasch- und Lichtechtheit, die durch Nachbehandlung in kochendem Bade mit 1 Proz. Bichromat und 2 Proz. Kupfersulfat noch wesentlich verbessert werden können.

Aus neutralem Bade wird Halbwolle und auch Halbseide ziemlich gleichmäßig angefärbt; die animalische Faser etwas gelbstichiger.

Trisulfonbraun G und GG sind zwei gelbstichigere Marken mit im übrigen ähnlichen Reaktionen und derselben Verwendung.

Oxydiaminorange G und R (Cassella) (Rev. Mat. Col. 1899, 249) stellen braunrote Pulver dar, die sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem mit gelblichbrauner Farbe lösen. Salzsäure erzeugt einen orangebraunen, Natronlauge einen gelblichbraunen Niederschlag. Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt eine orangebraune Farbe, die auf Zusatz von Wasser gelbbraun wird, indem schließlich ein orangebrauner Niederschlag ausfällt.

Sind substantive Baumwollfarbstoffe, können aber auch auf Wolle und Seide gefärbt werden.

Diamingrün (Cassella). Zu dessen Darstellung wird p-Nitrodiazobenzol gekuppelt mit 1 Mol. Amidonaphtholsulfosäure H, die entstandene Verbindung sodann mit 1 Mol. Tetrazodiphenyl und letzteres Zwischenprodukt mit 1 Mol. Salizylsäure.

Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das in Alkohol und Wasser mit grüner Farbe löslich ist. Natronlauge macht gelber; Salzsäure erzeugt einen dunkel gefärbten Niederschlag; konz. Schwefelsäure bildet eine violette Lösung, aus der durch Wasser ein blauschwarzer Niederschlag gefällt wird. Färbt ungebeizte Baumwolle grün.

Ein ähnliches Produkt liegt im Kolumbiagrün der Berliner A. f. Anilinfabrikation, wahrscheinlich auch im Eboligrün (Leonhardt) und im

Benzodunkelgrün B (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1899, 56) vor; letzteres bildet ein grauschwarzes, schon in kaltem Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösliches Pulver; ist in Alkohol mit blaugrüner Farbe löslich. Durch Natronlauge wird die Farbe der Lösung violettschwarz; Salzsäure erzeugt

einen blauen, überschüssige Säure einen schwarzen Niederschlag. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe, beim Verdünnen entsteht ein schwarzer Niederschlag. Eine Mischung von Zinnchlorür und Salzsäure gibt einen blauen, dann schwarz werdenden Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Entfärbung langsam auflöst.

Baumwolle färbt sich in einem Bade mit 10—15 Proz. Glaubersalz bei Kochhitze (1 Stunde) in dunkelgrünen Tönen. Kann mit Zinnsalz und Zinkstaub geätzt werden. Eignet sich auch gut zum Färben von Halbwolle aus neutralen, mit Glaubersalz versetzten Bädern. Kann auch für Seide und Wolle gebraucht werden.

Chloramingrün (Sandoz), ein dunkles, leicht bronzeglänzendes, in Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen violetten Niederschlag; Natronlauge macht schwarzgrün.

H_2SO_4: Violette Lösung, beim Verdünnen violetter Niederschlag. Chloramingrün B gibt aus neutralem oder schwach alkalischem Bade auf ungebeizte Baumwolle blaugrüne, erheblich lebhaftere Nuancen als Diamingrün B und zeichnet sich vor letzterem Produkt auch durch größere Alkaliechtheit vorteilhaft aus.

Aus neutralem Bade erhält man auf Halbseide und Halbwolle schön gleichmäßige Färbungen; bei zu schnellem Anheizen fällt die animalische Faser etwas dunkler aus.

Hierher gehören wahrscheinlich auch die folgenden Farbstoffe:

Polyphenylschwarz (Geigy).

Direkttiefschwarz G (Rev. Mat. Col. 1899, 124) ist ein grauschwarzes Pulver, welches selbst in kaltem Wasser mit braunschwarzer Farbe löslich ist. Wird die wäßrige Lösung mit Salzsäure versetzt, so entsteht ein violettschwarzer Niederschlag. Natronlauge gibt eine schmutzig-violettschwarze Fällung. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe, durch Wasserzusatz wird er in violettschwarzen Flocken gefällt.

Ist ein substantiver Farbstoff und zum Färben von Baumwolle, Halbwolle und Jute geeignet. Dem Färbebad setzt man 10 Proz. Kochsalz (für Baumwolle) zu und kocht 1 Stunde; Halbwolle wird mit 15 bis 20 Proz. Kochsalz oder 20—25 Proz. Glaubersalz $1^1/_2$—2 Stunden kochend gefärbt. Der Farbstoff kann auf der Faser diazotiert werden.

Direkttiefschwarz RW (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1899, 125). Graues, schon in kaltem Wasser leicht mit violettschwarzer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen violettschwarzen, Natronlauge einen rotstichig blauen Niederschlag. Ist in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich; Zusatz von Wasser gibt einen rötlichblauen Niederschlag.

Baumwolle wird auf kochendem Bade unter Zusatz von 5—15 Proz. Kochsalz violettschwarz gefärbt. Wird auch zum Färben von Leinen und namentlich von Jute empfohlen. Kann mit Zinnsalz und Zinkstaub geätzt werden. Eignet sich auch zum Grundieren für Anilinschwarz.

Direkttiefschwarz E (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1898, 418) ist ein schwarzbraunes Pulver, das sich in kaltem Wasser schwer, jedoch leicht in heißem Wasser mit braunschwarzer Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen violettschwarzen Niederschlag, währenddem Natronlauge die Farbe ins Blauschwarze zieht. Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wird der Farbstoff gefällt.

Wird auf Baumwolle unter Zusatz von Kochsalz zum Bade gefärbt.

Direktblauschwarz 2 B (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1899, 248). Braunschwarzes Pulver, das in kaltem Wasser wenig, in heißem dagegen leicht mit blauschwarzer Farbe löslich ist. Durch Natronlauge und durch Salzsäure werden in der wäßrigen Lösung blaue Niederschläge erzeugt. Konz. Schwefelsäure gibt eine blaue Lösung, die beim Verdünnen durch Wasser getrübt wird.

Ungebeizte Baumwolle wird in Gegenwart von Glaubersalz und etwas Soda in schwarzblauen Tönen von großer Lebhaftigkeit angefärbt.

Plutoschwarz (Bayer).

Karbidschwarz B O (Ges. f. chem. Ind.) (Rev. Mat. Col. 1899, 57) ist ein in Alkohol unlösliches, dagegen in kaltem und namentlich in heißem Wasser mit violettschwarzer Farbe lösliches, graues Pulver. Salzsäure gibt einen violettschwarzen Niederschlag, Natronlauge eine bläulichrote Lösung. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine blaue Lösung, aus der beim Verdünnen ein blauschwarzer Niederschlag ausfällt. Zinnsalz und Salzsäure geben einen blauschwarzen Niederschlag, der sich allmählich in der Säure unter Entfärbung auflöst.

Baumwolle wird in Gegenwart von Kochsalz blauschwarz angefärbt. Die Färbungen sind wenig echt.

Karbidschwarz R I scheint etwas bessere Eigenschaften zu besitzen.

Ebenschwarz (Ges. f. chem. Ind.) (Rev. Mat. Col. 1899, 56) besteht aus einem Gemisch eines schwarzbraunen und geringer Mengen eines blauen Farbstoffes, das in Alkohol unlöslich, dagegen schon in kaltem Wasser mit schwarzblauer Farbe löslich ist. Durch Salzsäure wird ein blauer, durch Natronlauge ein schwarzblauer Niederschlag erzeugt. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff in blauen Flocken gefällt wird. Eine Mischung von Zinnsalz und Salzsäure erzeugt zuerst einen blauen Niederschlag, der sich aber bald unter Entfärbung auflöst.

Soll zum Färben von Baumwolle und Halbwolle dienen. Aus einem Bade von Soda und Glaubersalz erhält man auf erstere grünschwarze Töne; die Färbungen sind diazotierbar.

Dunkelblau 3B (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1899, 124) stellt ein grauschwarzes Pulver dar, das sich schon in kaltem Wasser mit violettschwarzer Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen blauschwarzen, Natronlauge einen violettschwarzen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, in welcher beim Verdünnen mit Wasser ein blauer Niederschlag auftritt.

Färbt Baumwolle direkt in einem Bade mit 10 Proz. Glaubersalz und 1 Proz. Soda und gibt namentlich beim Diazotieren auf der Faser und Kombinieren mit β-Naphthol u. s. w. waschechte Färbungen.

Diazoblau 3R (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1899, 419) ist ein substantiver Baumwollfarbstoff, dessen direkte Färbungen jedoch keinen Wert haben. Dagegen liefert er durch Diazotieren auf der Faser und Kuppeln mit β-Naphthol ein rotstichiges, sehr reines Blau, das namentlich in Verbindung mit Diazoindigoblau B zur Erzeugung indigoähnlicher Nuancen geeignet ist. Gefärbt wird mit Kochsalz.

Das Handelsprodukt ist ein dunkelbraunes Pulver, das in Wasser mit rötlichblauer Farbe löslich ist. Salzsäure gibt in der wäßrigen Lösung eine blaue Fällung; Natronlauge färbt die Lösung gelblichrot. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser bildet sich ein blauer Niederschlag.

Kolumbiaschwarz FF extra (Aktiengesellschaft Berlin) (Rev. Mat. Col. 1899, 284) ist ein braunschwarzes Pulver, das in Wasser mit violettschwarzer Farbe, in Alkohol unlöslich ist. Natronlauge und Salzsäure erzeugen in der wäßrigen Lösung violette Niederschläge. Konz. Schwefelsäure gibt eine blaue Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser durch das Auftreten eines violetten Niederschlages getrübt wird. Zinnsalz und Salzsäure erzeugen einen violetten Niederschlag, der sich in der Kälte langsam unter Entfärbung auflöst.

Färbt Baumwolle mit Glaubersalz und Soda in der Siedehitze blauschwarz.

Hier anzuschließen sind einige Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazo- und Tetrazoverbindungen auf Phenylen- resp. Toluylendiamin und deren Sulfosäuren entstehen, und welche ungebeizte Baumwolle braun färben:

Toluylenbraun, Benzobraun G, Katechubraun, Benzodunkelbraun, Benzoschwarzbraun, Direktbraun T, Diaminkatechin, Pegubraun, Lederbraun u. a. m.

Azofarbstoffe, welche sich für das sog. „Zweibadverfahren" eignen.

Bei diesem Verfahren werden die auf der Faser fixierten Farbstoffe mit Diazolösungen gekuppelt. Die erste Färbung geschieht, wie üblich, mit Glaubersalz und Soda u. s. w. Darauf zieht man die Ware bei gewöhnlicher Temperatur ca. $^1/_2$ Stunde durch ein Diazobad (in der Regel p-Nitrodiazobenzolchlorid). Dadurch erhält man besonders licht- und waschechte, meist auch sattere Färbungen.

An Farbstoffen, welche sich zu solchen Zwecken eignen, sind zu nennen: Primulin, Chloraminorange, Benzobraun, Toluylenorange, Direktschwarz, Plutoschwarz, Chicagoblau, Chrysamin, Kongobraun, Kolumbiabraun, Chromanilbraun R 2 G, Sambesischwarz D R, O, Kolumbiaschwarz u. a. m.

Von mehreren Firmen werden besondere Marken in den Handel gebracht, z. B.

Diaminnitrazolbraun G, B, RD, B D (Cassella). Die Marken R D und B D können auch ohne nachheriges Kuppeln gebraucht werden.

Benzonitrolbraun G (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1898, 460). Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das in Alkohol wenig, in heißem Wasser mit orangebrauner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen blauroten, Natronlauge einen orangeroten Niederschlag. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser bildet sich ein blauschwarzer Niederschlag.

Färbt ungebeizte Baumwolle direkt, doch bieten diese Färbungen kein praktisches Interesse.

Behandelt man dieselben jedoch in einem Bade von p-Nitrodiazobenzol, so wird deren Echtheit bedeutend gehoben.

Benzonitrolbraun 2 R (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1898, 460) ist ein analoger Farbstoff, der ebenfalls zum Kuppeln mit p-Nitrodiazobenzol auf der Faser bestimmt ist.

Findet sich im Handel in Form eines bronzeglänzenden, braunen Pulvers, das in kaltem Wasser wenig, leichter in heißem Wasser mit orangebrauner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen braunen, Natronlauge einen orangebraunen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine bläulichrote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen blauen Niederschlag gibt, der durch einen Überschuß von Wasser schließlich eine rotbraune Farbe annimmt.

Benzonitroldunkelbraun N (Bayer).

Benzonitrolbraun 5 B (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1898, 421). Das Handelsprodukt ist ein braunes, in warmem Wasser leicht mit gelblich-

brauner Farbe lösliches Pulver. In der wäßrigen Lösung erzeugt Salzsäure einen gelblichbraunen Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung mehr orangegelb. Konz. Schwefelsäure gibt eine blaue Lösung, aus der durch Wasser ein braunschwarzer Niederschlag gefällt wird. Zinnsalz und Salzsäure geben zuerst einen gelbbraunen Niederschlag, der sich allmählich löst; beim Sieden wird die Lösung entfärbt. In Alkohol wenig mit bräunlichgelber Farbe löslich.

Wird mit Soda und Glaubersalz gefärbt. Durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat und Kupfervitriol wird die Echtheit bedeutend erhöht.

Hierher zu zählen ist auch Dianilschwarz P R (Höchst), identisch mit Kubaschwarz R (Petersen), Naphthylaminindigo R F und Naphthylamintiefblau R (Kalle).

9. Azooxystilbenfarbstoffe.

Zu den Azofarbstoffen können auch die Azooxystilbensulfosäure und deren Abkömmlinge gezählt werden.

Sonnengelb, Kurkumin S u. a. m. bilden sich beim Erwärmen von p-Nitrotoluolsulfosäure mit Natronlauge. Die Handelsprodukte stellen braune Pulver dar, die in Alkohol unlöslich sind, sich aber in Wasser leicht mit rotgelber Farbe auflösen. In der wäßrigen Lösung erzeugen Salzsäure und Natronlauge braungelbe Niederschläge. Konz. Schwefelsäure löst die Farbstoffe mit rotvioletter bezw. roter Färbung; beim Verdünnen wird der Farbstoff präzipitiert.

Färben ungebeizte Baumwolle in Gegenwart von Kochsalz, Seide und Wolle aus saurem Bade in goldgelben Nuancen.

Ähnliche Farbstoffe liegen vor in Chicagoorange G und K R (Geigy), Arnikagelb (Geigy), den Mikadofarben (Leonhardt) (Mikadoorange, Mikadogelb, Mikadobraun) und wahrscheinlich auch im Direktgelb R (Bayer) (Rev. G. Mat. Col. 1898, 458).

III. Thiazolfarbstoffe.

Durch Erhitzen von Paratoluidin und seinen Homologen, z. B. dem unsymmetrischen Metaxylidin, entstehen Thiazolderivate (Dehydrothioparatoluidin, Dehydrothio-m-xylidin, Primulin und Homologe), die entweder in Form von Sulfosäuren direkt als Farbstoffe gebraucht, oder als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von teilweise recht wertvollen Farbstoffen benutzt werden.

Primulin (Thiochromogen, Polychromin, Aureolin, Sulphin u. s. w.) bildet sich beim Erhitzen von p-Toluidin und viel Schwefel auf höhere

Temperatur und nachheriges Sulfieren der entstandenen Primulinbase. Das Handelsprodukt ist das Natriumsalz und stellt ein schmutziggelbes Pulver dar, welches in Wasser mit hellgelber Farbe löslich ist. Natronlauge bewirkt in der wäßrigen Lösung keine Veränderung; Salzsäure erzeugt einen gelben Niederschlag. Konz. Schwefelsäure gibt eine gelbe, fluoreszierende Lösung, aus der durch Wasser ein grüner Niederschlag gefällt wird. Färbt ungebeizte Baumwolle gelb.

Das Primulin wird als gelber Farbstoff benutzt, man macht aber noch eine andere Anwendung von seinen Eigenschaften. Der auf der Baumwolle fixierte Körper läßt sich durch Behandlung mit salpetriger Säure in eine Diazoverbindung verwandeln, und durch Einwirkung von Phenolen oder Aminen werden daraus die verschiedensten Farbennuancen direkt auf der Faser erzeugt.

Mit β-Naphthol entsteht das Primulinrot.

Chromin G (Kalle) bildet sich beim Erhitzen von Dehydrothiotoluidin und Schwefel und darauf folgendem Methylieren und Sulfieren des Reaktionsproduktes und läßt sich nicht diazotieren. Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, welches sich in heißem Wasser mit braungelber Farbe löst. Salzsäure und Natronlauge fällen den Farbstoff in bräunlichen bezw. grüngelben Flocken. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbe, fluoreszierende Lösung, aus der durch Wasser braune Flocken gefällt werden.

Färbt Baumwolle und Halbseide aus alkalischem Bade.

Thioflavin T (Cassella). Behandelt man Dehydrothiotoluidin mit Chlormethyl oder Holzgeist und Salzsäure, so werden zunächst die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Methylgruppen ersetzt, schließlich aber entsteht eine quartäre Ammoniumverbindung. Das Chlorid derselben ist ein schön gelber, wasserlöslicher Farbstoff, welcher unter dem Namen „Thioflavin“ in den Handel kommt.

Das Thioflavin fixiert sich nach Art der basischen Farbstoffe auf tannierter Baumwolle und erzeugt ein dem Auramin ähnliches, grünstichiges Gelb.

Seide wird aus gebrochenem Bastseifenbade grünstichiggelb gefärbt.

Das Handelsprodukt ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe löslich ist. Die alkoholische Lösung zeigt grüne Fluoreszenz. Salzsäure und Natronlauge verändern die Lösung nicht. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, die beim Verdünnen gelb wird.

Thioflavin S ist das Natriumsalz einer Sulfosäure methylierter Primulinbasen und stellt ein gelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar. Die alkoholische Lösung fluoresziert grün. In der gelben, wäßrigen Lösung erzeugt Salzsäure einen orangegelben Niederschlag; Natronlauge

ist ohne Einwirkung. Konz. Schwefelsäure gibt eine braune Lösung; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein orangegelber Niederschlag. Färbt ungebeizte Baumwolle grünlichgelb.

Chloramingelb M (Bayer) entsteht durch Oxydation von Dehydrothiotoluidinsulfosäure in alkalischer Lösung mit Chlorkalk, Bleisuperoxyd u. s. w. und färbt Wolle und ungebeizte Baumwolle in sehr echten, gelben Tönen.

Das Handelsprodukt ist ein gelbbraunes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Mit Salzsäure und Natronlauge entstehen orangegelbe Fällungen. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rote Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein brauner Niederschlag gefällt wird.

Oxyphenin (Clayton), ***Chloraminorange*** (Bayer) und ***Chloraminbraun*** sind ähnliche Farbstoffe.

Chloramingelb G G (Bayer) (Rev. Génér. Mat. Col. 1900, 8). Orangebraunes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wäßrigen Lösung einen braungelben Niederschlag. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit braungelber Farbe und fällt beim Verdünnen als rötlichgelber Niederschlag aus.

Färbt Baumwolle aus kochsalzhaltigem Bad in grünstichiggelben Tönen.

Mimosa (Geigy) ist das Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf diazotiertes Primulin. Das Handelsprodukt ist ein bräunlichgelbes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen orangegelben, Natronlauge einen orangeroten Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine gelbe Lösung. Ungebeizte Baumwolle wird gelb gefärbt.

Thiazolgelb (Bayer) oder ***Claytongelb*** (Clayton) entsteht durch Einwirkung von Dehydrothiotoluidinsulfosäure auf die Diazoverbindung derselben Säure. Stellt ein gelbes, in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wäßrigen Lösung einen rötlichgelben Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung. Färbt ungebeizte Baumwolle im Seifenbade gelb.

Oriolgelb (Geigy), aus diazotiertem Primulin und Salizylsäure, ist ein rotes Pulver, das in Wasser mit orangeroter Farbe löslich ist. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wäßrigen Lösung gelbe bezw. orangegelbe Niederschläge. Konz. Schwefelsäure gibt eine rote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser durch das Auftreten bräunlichgelber Flocken getrübt wird. — Die gleiche Verbindung liegt vor in den Marken ***Baumwollgelb R*** (Badische), ***Alkaligelb*** (Dahl).

Wird zur Kuppelung m-Phenylendiamin anstatt Salizylsäure angewandt, so entsteht ***Alkalibraun R,*** welches ungebeizte Baumwolle braun färbt und gegen Reagentien ein ähnliches Verhalten zeigt wie Oriolgelb. Hierher gehören auch ***Terracotta F*** (Geigy), ***Baumwollorange R*** (Badische), ***Diaminechtgelb A*** (Cassella).

Thiamingelb (Brooke, Simpson) ist das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Primulin.

Nitrophenin entsteht durch Kuppeln von p-Diazonitrobenzol und Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure und färbt ungebeizte Baumwolle grünstichiggelb. Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das sich in Wasser mit rötlichgelber Farbe löst. Salzsäure gibt einen gelben Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung violett. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung; beim Verdünnen mit Wasser bildet sich ein gelber Niederschlag.

Kurkupheningelb (Clayton) (Rev. G. Mat. Col. 1897, 81), ein braunrotes Pulver, das in Wasser mit orangegelber, in Alkohol mit violetter Farbe löslich ist. Salzsäure macht die Farbe der wäßrigen Lösung braun; Natronlauge erzeugt einen flockigen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rotbraune Lösung.

Färbt ungebeizte Baumwolle im Kochsalzbade. Verwandte Farbstoffe liegen vor im Chloropheninorange R und 2 R (Rev. G. Mat. Col. 1897, 81).

Dianilgelb G, 3 G und R (Rev. des Mat. Col. 1899, 197) (Höchster Farbwerke) sind substantive Monoazofarbstoffe, welche wahrscheinlich aus Primulin oder Dehydrothiotoluidin und einem β-Diketon (Acetessigester) hergestellt sind. Die Marke G gibt ein grünstichigeres Gelb als das Chrysophenin, 3 G ist sehr grünstichig. Die Baumwolle wird in Gegenwart von Kochsalz oder Glaubersalz gefärbt.

Marke G ist ein braunes Pulver, das in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht mit gelbbrauner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen orangen, Natronlauge einen violettroten Niederschlag. Mit Zinnsalz und Salzsäure bildet sich ein orangegelber, in der Wärme sich lösender Niederschlag. Konz. Schwefelsäure gibt eine gelbe Lösung, durch Verdünnen mit Wasser entsteht ein gelber Niederschlag. Ist in Alkohol wenig mit gelber Farbe löslich.

Marke 3 G. Schmutziggelbes Pulver, das sich schon in kaltem Wasser auflöst. Salzsäure gibt einen orangen, Natronlauge einen orangegelben Niederschlag. Verhält sich gegen Zinnsalz und Salzsäure und gegen konz. Schwefelsäure wie die Marke G. Ist in Alkohol unlöslich.

Marke R ist ein orangegelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver, das ähnliche Reaktionen zeigt, wie die beiden vorangehenden Farbstoffe.

Erika B (Aktiengesellschaft Berlin) entsteht aus diazotiertem Dehydrothio-m-xylidin und α-Naphthol-ε-disulfosäure und bildet ein rotbraunes, in Wasser und Alkohol mit roter Farbe lösliches Pulver. In der wäßrigen Lösung erzeugt Salzsäure einen roten, Natronlauge einen blaustichigroten Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rote Lösung; beim Verdünnen tritt ein roter Niederschlag auf. Färbt auf ungebeizte Baumwolle ein sehr schönes Rosa. Hierher zu zählen sind wahrscheinlich auch ***Salmrot, Eminrot, Erika 2 G N, 4 G N*** der gleichen Firma (Paul, Zsch. f. ang. Chem. 1896, 679); ferner ***Geranin B B*** und G, ***Brillantgeranin B,*** 3 B (Bayer); Titanrosa (Holliday; aus diazotiertem Dehydrothiotoluidin und β-Naphtholsulfosäure S); ***Patent-Atlasrot*** (Brooke, Simpson); ***Erika G*** (Levinstein; aus diazotiertem Dehydrothio-m-xylidin und β-Naphthol-γ-disulfosäure); ***Clayton-Tuchrot*** (aus diazotierter Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure und β-Naphthol); ***Thiazinrot G und R; Thiazinbraun G und R;*** (Badische).

IV. Pyrazolonfarbstoffe (Azofarbstoffe).

Tartrazin ist der wichtigste, hierher zu zählende Farbstoff. Er entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Dioxyweinsäure auf 2 Mol. p-Phenylhydrazinmonosulfosäure und stellt ein orangefarbiges Pulver dar, welches in Wasser leicht mit goldgelber Farbe löslich ist. Durch Natronlauge wird die Färbung dunkler; Salzsäure bewirkt keine Veränderung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung.

Färbt Wolle und Seide aus saurem Bade gelb. Die Wollfärbungen zeichnen sich durch große Echtheit aus.

Ein dem Tartrazin ähnlicher Farbstoff, dessen Zusammensetzung nicht bekannt ist, wird neuerdings als ***Flavazin S*** (Höchst) (Rev. Génér. Mat. Col. 1900, 93) in den Handel eingeführt und wie dieses, auf Wolle aus einem mit Weinsteinersatz versetzten Bade gefärbt. Egalisiert besser als Tartrazin.

Ist ein orangegelbes, in Wasser lösliches Pulver. Salzsäure und Natriumhydroxydlösung erzeugen in der wäßrigen Lösung orangefarbige Niederschläge. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbbraune Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff in gelben Flocken gefällt wird.

Hierher gehört wahrscheinlich auch das Oehlersche ***Hydrazingelb O,*** das etwas grünstichiger färbt als Tartrazin, sowie das ***Echtlichtgelb 3 G*** (Bayer).

V. Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe.

1. Diphenylmethanfarbstoffe.

Auramin ist ein gelber, basischer Farbstoff, der auf tannierte Baumwolle in rein gelben Tönen färbt und auch zum Färben von Leder und Papier gebraucht werden kann. Das Handelsprodukt, das Chlorhydrat einer farblosen Base, ist ein gelbes Pulver, das sich in warmem Wasser mit hellgelber Farbe auflöst. Salzsäure macht die Lösung dunkelgelb; beim Kochen mit Säuren wird der Farbstoff in Ammoniak und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten. Natronlauge erzeugt in der wäßrigen Lösung einen weißen Niederschlag, der in Äther löslich ist. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, die beim Verdünnen gelb wird. Wird durch Erhitzen von Tetramethyldiamidodiphenylmethan, Schwefel, Kochsalz und Salmiak im Ammoniakstrom unter gelindem Überdruck dargestellt.

Auramin G färbt tannierte Baumwolle grünstichiger als das gewöhnliche Auramin, dem es übrigens im Verhalten gegen Reagentien gleicht. Es entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Dimethyldiamido-di-o-tolylmethan, Schwefel, Kochsalz und Salmiak im Ammoniakstrom.

Beim Erhitzen mit Säuren tritt Spaltung ein in Ammoniak und Dimethyldiamido-di-o-tolylketon. Unter der Bezeichnung ***Arnikanin*** kommt Phenylauramin in den Handel, das seiner geringen Löslichkeit in Wasser wegen nur ganz selten gebraucht wird. Es färbt tannierte Baumwolle schön braun.

Pyronin G bildet sich durch Oxydation von Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd. Das Handelsprodukt löst sich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe. Die stark fluoreszierende, wäßrige Lösung wird durch Salzsäure heller. Natronlauge erzeugt einen roten Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine gelbrote Lösung, die beim Verdünnen röter wird. Dient zum Färben von Baumwolle, Wolle und Seide. Das entsprechende Äthylderivat liegt im ***Pyronin B*** vor, das blaustichigere Färbungen erzeugt, im übrigen der Marke G ähnlich ist. Durch vorsichtige Oxydation von Pyronin B entsteht ***Akridinrot.***

2. Triphenylmethanfarbstoffe.

Malachitgrün (Bittermandelölgrün, Viktoriagrün, Solidgrün o, Diamantgrün u. s. w.)

Darstellung. Durch Erhitzen von Bittermandelöl und Dimethylanilin mit einem Kondensationsmittel wird die dem Grün entsprechende Leukobase, das Tetramethyldiamidotriphenylmethan, dargestellt und diese durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in den Farbstoff übergeführt.

Die farblose Base bildet, analog dem Rosanilin, mit Säuren unter Wasserabspaltung gefärbte Salze.

Von den Salzen zeichnen sich besonders das Chlorzinkdoppelsalz und das Oxalat durch große Krystallisationsfähigkeit aus. Das Handelsprodukt stellt meist große, metallisch grünglänzende Blättchen (Oxalat) oder gelbe prismstische Krystalle (Zinkdoppelsalz) dar. Die Salze lösen sich leicht in Wasser und Alkohol mit prachtvoll grüner Farbe. — Alkalilauge fällt daraus sofort, Natriumkarbonat und Ammoniak langsam die farblose Base. Starke Mineralsäuren führen die Farbe durch Gelbgrün schließlich in ein schmutziges Gelbbraun über. Die aus den Salzen abgeschiedene Base löst sich anfangs ziemlich farblos in verdünnten Säuren. Erst beim Erwärmen tritt die Farbstoffbildung ein. Durch Reduktion wird der Farbstoff in die entsprechende Leukobase übergeführt. Das Malachitgrün unterscheidet sich von dem sonst sehr ähnlichen Methylgrün dadurch, daß seine Farbe nicht wie bei diesem durch Erhitzen in Violett übergeht. Man kann durch diese Eigenschaft auch die Produkte auf gefärbten Stoffen leicht voneinander unterscheiden. Das Malachitgrün ist ein schöner, sehr starker Farbstoff. Es färbt sich auf Wolle direkt, auf Baumwolle mit Hilfe von Tanninbeize.

Brillantgrün (Malachitgrün G, Diamantgrün G, Äthylgrün).

Dieser Farbstoff ist in chemischer Hinsicht von dem vorigen dadurch unterschieden, daß er statt der Methylgruppen Äthylgruppen enthält. Man erhält ihn durch Einwirkung von Diäthylanilin auf Benzaldehyd und Oxydation der entstandenen Leukobase.

Das Brillantgrün kommt meistens in Form seines krystallisierten Sulfats in den Handel und unterscheidet sich vom Malachitgrün durch eine gelblichere Nuance.

Neusolidgrün 2 B und 3 B werden aus Dichlorbenzaldehyd bezw. einem Gemisch von Mono- und Dichlorbenzaldehyd und Dimethylanilin erhalten. Lösen sich in heißem Wasser mit grünblauer Farbe, beim Erkalten gestehen die Lösungen gallertartig. Färben blaustichiger als Malachitgrün.

Aus Dichlorbenzaldehyd und Monomethyl-o-Toluidin bildet sich das Firnblau, welches sich durch die Reinheit seiner Färbungen auf Seide auszeichnet.

Setocyanin (Geigy) (Rev. G. Mat. Color. 1899, 173) ist ein blaugraues, in Wasser mit grünlichblauer Farbe lösliches Pulver. Beim Erkalten gelatinieren die Lösungen, Zusatz von Salzsäure macht die Lösung gelblichgrün, im Überschuß braungelb. Natronlauge erzeugt einen braungelben Niederschlag, der in Äther mit gelber Farbe löslich ist. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung, deren Färbung beim Verdünnen mit Wasser in Gelblichgrün umschlägt.

Ist ein Derivat des o-Chlorbenzaldehyds und färbt Seide aus saurem Bade in etwas weniger grünstichigen Nuancen als Bleu-glacier.

Setoglaucin (Geigy) (Rev. G. Mat. Color. 1899, 173), ein blaugraues, in Wasser mit grünblauer Farbe lösliches Pulver, färbt Seide aus saurem Bad sehr rein blaugrün. Die wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure gelblichgrün, durch einen Überschuß braungelb. Natronlauge bewirkt in der Kälte einen blauen Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser gelblichgrün wird. (Aus o-Chlorbenzaldehyd und Monoäthyl-o-Toluidin.)

Lichtgrün S F gelblich. Dieser Farbstoff unterscheidet sich von den vorhergehenden wesentlich dadurch, daß er das Salz einer Sulfosäure ist und nach Art der Säurefarbstoffe im sauren Bade anfärbt.

Man stellt durch Einwirkung von Benzyläthylanilin auf Benzaldehyd das entsprechende Diäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan dar. Dieses wird durch Behandlung mit Schwefelsäure in eine Sulfosäure übergeführt und letztere zum Farbstoff oxydiert.

Die Nuance ist ein gelbstichiges Grün.

Das Handelsprodukt ist ein hellgrünes, in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe lösliches Pulver. Durch Salzsäure wird die wäßrige Lösung gelbbraun; Natronlauge entfärbt und trübt die Lösung. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung, die beim Verdünnen grün wird. Diesem ähnlich ist ***Lichtgrün S F bläulich***, das sich vom Methylbenzylanilin ableitet und etwas blaustichigere Nuancen liefert.

Durch Kondensation von Benzalhedyd mit Äthylbenzylanilinsulfosäure und Oxydation der erhaltenen Leukoverbindung bildet sich das ***Guineagrün B.***

Guineagrün B V ist ein Derivat des m-Nitrobenzaldehyds.

Patentblau V (Höchst) (siehe auch: Ann. **294**, 1897, 377) leitet sich, wie alle Patentblaumarken, vom m-Oxybenzaldehyd ab. Das Handelsprodukt ist das Magnesium- oder Natriumsalz der m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylkarbinoldisulfosäure (bezw. der Sultonsulfosäure) und stellt ein braunrotes, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver dar. Durch Salzsäure tritt zunächst grüne, dann gelbe Färbung auf. Natronlauge verändert die Lösung nicht. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbliche Lösung, die beim Verdünnen gelb, dann grün wird.

Wolle wird aus saurem Bade grünstichigblau gefärbt. Die Färbungen zeichnen sich durch Alkaliechtheit aus. Ein ähnlicher Farbstoff ist ***Patentblau A***, das Calciumsalz der m-Oxydiäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinoldisulfosäure. Durch Oxydation mit geeigneten Agen-

tien geht Patentblau V in einen licht- und alkaliechteren Farbstoff, das ***Cyanin B*** über, welches Wolle in indigoblauen Tönen anfärbt.

Hierher zu zählen sind wahrscheinlich auch die folgenden Farbstoffe.

Neupatentblau B (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1898, 421) ist ein blaugraues Pulver, das sich schon in kaltem Wasser mit grünblauer Farbe auflöst. In Alkohol ist der Farbstoff wenig löslich. Salzsäure macht die wäßrige Lösung grünlichgelb; Natronlauge erzeugt einen blauen Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine gelbe Lösung, die beim Verdünnen orangegelb und dann grünlichgelb wird. Egalisiert vorzüglich.

Neupatentblau 4 B (Bayer) (Rev. Mat. Col. 1898, 421) stellt ein rotstichigblaues Pulver dar, das sich in Wasser mit blauer Farbe auflöst. Die wäßrige Lösung wird durch Salzsäurezusatz gelb; Natronlauge erzeugt einen braunen Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; beim Verdünnen wird sie grünlichgelb. Ist in Alkohol wenig löslich.

Cyanol extra (Cassella) bildet sich durch Kondensation von m-Oxybenzaldehyd und 2 Mol. Monoäthyl-o-Toluidin, Sulfieren der Leukobase und Oxydieren der entstandenen Disulfosäure. Färbt Wolle in saurem Bade blau. Das Handelsprodukt ist ein dunkelblaues Pulver, das in Wasser mit blauer Farbe löslich ist; durch Salzsäure wird die Lösung zuerst grün, dann gelb; mit Natronlauge entsteht beim Erwärmen eine rote Lösung. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine gelbe Lösung, die beim Verdünnen grün, dann blau wird. Ein ohne Zweifel hierher zu zählender Farbstoff ist ***Cyanol F F,*** der Wolle und Seide aus saurem Bade reiner färbt als die vorige Marke. (Journ. Soc. Dy. and Color. 1899. Juni).

Cyanolgrün B (Cassella) (Rev. Génér. Mat. Col. 1900, 463) ist ein blaugrünes, in Wasser mit blaugrüner Farbe lösliches Pulver. Natronlauge verändert die Farbe der wäßrigen Lösung nicht, während sie durch Salzsäure braungelb wird. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung, die beim Verdünnen zuerst rotbraun, dann braungelb wird. Färbt Wolle aus einem mit Schwefelsäure und Glaubersalz versetzten Bade in blaustichiggrünen Tönen.

Erioglaucin (Geigy) wird dargestellt aus Benzaldehyd-o-sulfosäure und 2 Mol. Äthylbenzylanilinsulfosäure; es ist das Ammoniaksalz des Anhydrids des Diäthyl-dibenzyl-diamidotriphenyl-karbinol-di-p-mono-o-trisulfosäure.

Färbt Seide und Wolle aus saurem Bade in blaugrünen, alkaliechten Tönen und zieht gut aus. Diesem nahe verwandt ist ***Setopalin.***

Echtgrün extra bläulich (Bayer) ist ein blaugrünes, krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol mit grünlichblauer Farbe löslich ist. Salzsäure macht die Lösung gelb, Natronlauge entfärbt beim Erwärmen. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbrote Lösung, die beim starken Verdünnen grünstichigblaue Färbung annimmt.

Chromgrün (Bayer) entsteht durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Benzoësäure und darauffolgender Oxydation. Das Handelsprodukt ist ein braunes, in Wasser und Alkohol mit grünblauer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure macht die Lösung gelb, Natronlauge entfärbt. Konzentrierte Schwefelsäure bildet eine orangegelbe Lösung. Färbt mit Chrom angesottene Wolle grün.

Chromviolett (Bayer) entsteht wie Chromgrün, nur verwendet man Salizylsäure an Stelle von Benzoësäure. Das Handelsprodukt stellt eine schwarze, in Wasser unlösliche Paste dar. Mit Salzsäure entsteht eine rotbraune Lösung, mit Natronlauge eine violettrote Lösung nebst dunklem Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine gelblichbraune Lösung, die beim Verdünnen rotbraun wird. Chromgebeizte Wolle wird violett angefärbt.

Ketonblau G, R und 4 B N (Höchst) entstehen durch Kondensation von m-Methoxybenzoësäure mit tertiären Aminen und Phosphoroxychlorid.

Azogrün ist ein Azofarbstoff, der chromgebeizte Wolle grün anfärbt. Er entsteht durch Diazotieren von m-Amidotetramethyl-p-Diamidotriphenylmethan, Kombinieren mit Salizylsäure und Oxydieren. Das Handelsprodukt ist eine grüne, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Paste. Salzsäure färbt braunrot; beim Erwärmen mit Natronlauge tritt Lösung ein. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braunrote Lösung, die sich beim Verdünnen durch Ausscheiden von bräunlichen Flocken trübt.

Rosanilin (Triamidotolyldiphenylkarbinol). Das Rosanilin bildet im reinen Zustande farblose, an der Luft sich rötende Blättchen. Gegen Säuren verhält es sich wie eine ziemlich starke Base und bildet unter Wasserabspaltung mit denselben Salze.

Aus der Lösung der Salze wird durch Zusatz von Alkalien die Base wieder regeneriert. Ammoniak bewirkt diese Abscheidung langsamer als Natron- oder Kalihydrat. Andererseits treibt das Rosanilin beim Kochen mit einer Salmiaklösung Ammoniak aus und verwandelt sich allmählich in das Chlorhydrat.

Die einsäurigen Salze des Rosanilins sind in Wasser meist ziemlich schwierig löslich. Bei ihrem außerordentlich hohen Färbevermögen genügt diese Löslichkeit jedoch, um der Flüssigkeit eine tiefrote Fär-

bung zu geben. Die Base selbst löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem jedoch ziemlich bedeutend. Beim Erkalten scheidet sie sich daraus fast vollständig in Gestalt zarter, farbloser Blättchen wieder ab.

In den Handel kommen: das ***Chlorhydrat,*** das ***Acetat*** und die ***freie Base.*** Ersteres wird namentlich unter dem Namen Fuchsin direkt als Farbmaterial benutzt, seltener das zweite, während das letztere nur zur Herstellung von Anilinblau Verwendung findet.

Das Handelsprodukt (in der Regel ein Gemisch von Homologen), welches ausschließlich zur Anilinblaufabrikation dient, bildet gewöhnlich mehr oder weniger rotbraun gefärbte Krystallblättchen. Die Untersuchung besteht ebenfalls in einem Färbeversuch und einer Wasserbestimmung bei 100°. Da aber manche Rosanilinsorten, trotzdem sie diese Proben bestanden, sich nicht gut zur Blaufabrikation eignen, so sind außerdem in dieser Richtung Versuche anzustellen.

Konzentrierte Säuren, z. B. Salzsäure, färben das Rosanilin gelb, Wasser stellt die rote Färbung wieder her. In wäßrigen Lösungen der Rosanilinsalze erzeugen Alkalien einen braunroten, Tannin einen schön roten Niederschlag.

Schüttelt man die mit Alkali versetzte Lösung mit Äther, so nimmt dieser eine gelbbraune Fluoreszenz an. Schüttelt man den Äther mit verdünnter Essigsäure, so erteilt er dieser wieder die rote Fuchsinfarbe. Schweflige Säure entfärbt das Rosanilin; die Färbung tritt jedoch bei längerem Stehen an der Luft wieder hervor.

Das Rosanilin wird durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin mittels Arsensäure oder Nitrobenzol dargestellt. Dabei liefern Gemenge von Anilin und Paratoluidin das Pararosanilin, während bei gleichzeitiger Gegenwart von Orthotoluidin das gewöhnliche Rosanilin entsteht.

Das Pararosanilin findet neben den höheren Homologen Anwendung in der Blaufabrikation und kommt gegenwärtig in den Handel. Für seine Untersuchung ist eine Blau-Probeschmelze maßgebend. Das mittels des Paraanilins erzeugte Blau zeichnet sich durch eine weit reinere grünstichigere Nuance vor dem gewöhnlichen Triphenylrosanilin aus und hat in letzter Zeit das Diphenylaminblau ziemlich verdrängt.

Über die Untersuchung von Rosanilin und Pararosanilin machen R. Lambrecht und Hugo Weil folgende Angaben (Berl. Ber. 1904, 3031):

Käufliches Rosanilin löst sich in 20 Volumenteilen etwa 30-proz. Salzsäure in der Wärme völlig auf. Die Lösung scheidet beim Erkalten selbst bei tagelangem Stehen nichts ab, während Pararosanilin bei Anwendung der gleichen Menge Salzsäure schwer lösliche Chlorhydrate

bildet, die beim Erkalten fast völlig auskrystallisieren. Schon ein Zusatz von einem halben Prozent Pararosanilin zu käuflichem Rosanilin gibt sich bei obiger Behandlung nach zwölfstündigem Stehen durch Ausscheidung von braunen Krystallen zu erkennen; größere Beimengungen von 5—10 Proz. veranlassen nach dem Abkühlen sofortige Krystallbildung.

Fuchsin. Das Handelsprodukt ist ein Gemisch der Chlorhydrate von Pararosanilin und Rosanilin.

Das salzsaure Rosanilin bildet mehr oder weniger gut ausgebildete kantharidenglänzende Krystalle. Es ist in kaltem Wasser nur schwierig, etwas leichter in heißem, sehr leicht in Spiritus löslich.

Das Fuchsin des Handels wird nicht nur nach seiner Reinheit und Nuancen, sondern auch nach dem äußeren Ansehen und der Größe seiner Krystalle zu verschiedenen Marken sortiert. Die größten und schönsten Krystalle werden gewöhnlich als Diamant-Fuchsin bezeichnet.

Bei der Untersuchung des Fuchsins ist einmal eine Färbung und außerdem eine Feuchtigkeitsbestimmung bei 100° vorzunehmen. In einzelnen Fällen ist auch auf Arsengehalt zu prüfen.

Außer dem Chlorhydrat kommt hier und da noch das Acetat im Handel vor, welches sich von jenem durch größere Löslichkeit auszeichnet und gewöhnlich nicht krystallisiert ist.

Neufuchsin (Höchst) entsteht durch Erhitzen von Diamidoditolylmethan mit o-Toluidinchlorhydrat und einem Oxydationsmittel. Das Handelsprodukt ist ein grünes Pulver, das sich in Wasser leichter löst als das gewöhnliche Fuchsin. Im übrigen zeigt es ein dem letzteren ähnliches Verhalten.

Säurefuchsin (Fuchsin S.) Der unter dem Namen Säurefuchsin in den Handel kommende Farbstoff ist meistens das saure Natronsalz von Rosanilinsulfosäuren. Die rote Lösung desselben wird durch einen Alkaliüberschuß entfärbt, starke Säuren färben es nur bei großer Konzentration gelbbraun. Gegen die tierische Faser verhält es sich als Säurefarbstoff. Die Nuance ist der des gewöhnlichen Fuchsins ziemlich gleich.

Das Säurefuchsin findet in der Wollfärberei eine ausgedehnte Anwendung und bietet vor dem gewöhnlichen Fuchsin den Vorteil, daß es sich mit anderen Säurefarbstoffen beliebig mischen läßt.

Methylviolett entsteht durch Oxydation von Dimethylanilin (Erhitzen eines Gemenges von Dimethylanilin, Phenol, Kochsalz und Kupfervitriol) und besteht im Wesentlichen aus den Chlorhydraten des Penta- und Hexamethyl-p-Rosanilins.

Das Methylviolett bildet grünglänzende amorphe Massen. Es löst sich leicht mit schön-violetter Farbe in Wasser, sowie in Alkohol. Aus

der wäßrigen Lösung scheiden Alkalien die Base in Gestalt eines violettbraunen Niederschlages ab. Alkoholische Lösungen werden durch Alkalien entfärbt; Kochsalz fällt den Farbstoff aus wäßriger Lösung fast vollständig aus. Versetzt man eine wäßrige Lösung von Methylviolett allmählich mit einer starken Mineralsäure, so färbt sich dieselbe zuerst blau, bei weiterem Zusatz grün, bei einem großen Überschuß verschwindet die Farbe mit Zurücklassung eines schmutzigen Brauns. Beim Verdünnen mit Wasser treten dieselben Farbenveränderungen in der umgekehrten Reihenfolge auf. Durch Reduktionsmittel wird das Methylviolett in eine ziemlich luftbeständige Leukobase verwandelt.

Das Methylviolett gehört zu den wichtigsten Farbstoffen.

Man findet im Handel, abgesehen von den benzylierten Violetts und dem Krystallviolett (siehe weiter unten), verschiedene blauere und rötere Marken vertreten. Von diesen sind die letzteren meist Produkte, welche aus einem Gemenge von Di- und Monomethylanilin dargestellt sind.

Das Methylviolett ist wie das Rosanilin ein basischer Farbstoff und färbt sich wie dieses direkt auf Wolle, Seide und Leder, während Baumwolle einer Tanninbeize bedarf. Säuren und saure Salze verhindern das Aufgehen auf die Faser.

Benzylviolett. Es finden sich Violettfarbstoffe im Handel, die im allgemeinen ein dem Methylviolett sehr ähnliches Verhalten zeigen, sich von diesem jedoch durch ihren viel blaueren Ton unterscheiden. Dieselben werden durch Behandlung der Methylviolettbase mit Benzylchlorid dargestellt.

Krystallviolett wird hergestellt durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink.

Kommt in zwei Marken in den Handel, als ***Krystallviolett 5 Bo*** in Form von kantharidenglänzenden Krystallen oder wasserhaltig (8 Mol. Krystallwasser) als bronzeglänzende (sogen. gelbe) Krystalle, wie sie durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden. Gleicht in seinem Verhalten dem Methylviolett.

Aus Diäthylanilin und Phosgen entsteht das ***Äthylviolett***, ein grünes, krystallinisches Pulver, welches blaustichiger färbt als das vorige.

Hofmanns Violett (Jodviolett), Violett 4 R N, Farbstoffe, die durch Einwirkung von Jodmethyl oder Chlormethyl oder von Äthylierungsmitteln auf Rosanilin entstehen, werden nur noch in geringem Umfange gebraucht. Dasselbe gilt für die Einwirkungsprodukte von Chlormethyl und Bromäthyl auf Methylviolett, die früher als ***Methylgrün*** bezw. ***Äthylgrün*** in größerem Umfange gebraucht wurden.

Werden die alkylierten Rosaniline, wie Violett 4 R N u. s. w. mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so gehen sie in Säurefarbstoffe über, welche als ***Rotviolett 5 R S, 4 R S, Violett 4 R S N*** u. s. w. nur noch beschränkte Anwendung finden. Sie färben Seide in reinen, rotvioletten Tönen an. Auch Sulfosäuren von Benzylviolett finden sich als ***„Säureviolett"*** im Handel.

Säureviolett 4 B N. (Badische; Ges. f. chem. Ind.) Darstellung. Tetramethyldiamidobenzophenon und Benzyläthylanilin werden mit Phosphoroxychlorid erwärmt und das entstandene Benzylpentamethylpararosanilin sulfiert.

Färbt Wolle und Seide aus saurem Bade blauviolett. Das Handelsprodukt ist ein blaues, in Wasser mit blauvioletter Farbe lösliches Pulver. Mit Salzsäure entsteht zunächst ein blauer Niederschlag, beim Verdünnen wird die Farbe grün, zuletzt entsteht eine blaue Lösung. Natronlauge fällt blaue Flocken; beim Erwärmen bildet sich eine farblose Lösung. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit gelber Farbe löslich; Wasser macht olive, dann grün und schließlich blau.

Formylviolett (Geigy, Cassella) bildet sich beim Behandeln von Äthylbenzylanilinmonosulfosäure mit Formaldehyd und nachfolgender Oxydation der entstandenen Methandisulfosäure mit 1 Mol. Diäthylanilin. Verhält sich Reagentien gegenüber ähnlich wie das vorige.

Säureviolett 6 B N (Badische; Ges. f. chem. Ind.) Darstellung. Michlersches Keton wird mit p-Tolyl-m-Äthoxyphenylamin kondensiert und das entstandene Produkt sulfiert.

Das Handelsprodukt ist ein dunkelviolettes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure macht die Lösung röter; Natronlauge entfärbt. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangerote Lösung, die beim Verdünnen rotviolett, dann blauviolett wird. Färbt Wolle und Seide aus saurem Bade violettblau.

Säureviolett 7 B (Badische; Ges. f. chem. Ind.). Zur Darstellung wird das Chlorid der p-Diäthylamidobenzoësäure mit Methyldiphenylamin behandelt und nachher sulfiert.

Färbt Seide und Wolle aus saurem Bade blauviolett. Der Farbstoff ist ein violettes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure gibt eine grüne Lösung; Natronlauge fällt einen blauvioletten Niederschlag; beim Erwärmen wird die Lösung entfärbt. Ist in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe löslich; beim Verdünnen wird die Lösung violett.

Alkaliviolett (Badische; Ges. f. chem. Ind.). Tetraäthyldiamidobenzophenon wird mit Methyldiphenylamin kondensiert, das hierbei gebildete Produkt sulfuriert und die Sulfosäure ins Natriumsalz übergeführt.

Letzteres ist ein blauviolettes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen blauen Niederschlag, ein Überschuß an Säure bewirkt eine gelblichrote Lösung. Natronlauge fällt blaue Flocken. Mit Schwefelsäure entsteht eine gelbrote Lösung, die sich beim Verdünnen mit Wasser durch Bildung eines schmutziggrünen Niederschlags trübt.

Wolle wird in saurem, neutralem oder alkalischem Bade ziemlich walkecht in blauvioletten Tönen angefärbt. Hierher gehören auch ***Alkaliviolett B u. 4 B.***

Echtsäureviolett 10 B (Bayer). Darstellung: Tetramethyldiamidobenzhydrol wird mit Äthylbenzylanilinsulfosäure behandelt; die hierbei gebildete Verbindung wird oxydiert.

Stellt ein graues, in Wasser mit rotvioletter Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge bewirkt keine Veränderung; Salzsäure gibt eine zitronengelbe Lösung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangegelbe Lösung. Wolle färbt sich in saurem Bade violettblau.

Säureviolett 6 B (Aktiengesellschaft Berlin) bildet sich durch Kondensation von Dimethyl-p-Amidobenzaldehyd mit Äthylbenzylanilinsulfosäure und darauf folgende Oxydation. Färbt Wolle in saurem Bade blauviolett. Das Handelsprodukt ist ein blauviolettes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure gibt eine blaugrüne Lösung; Natronlauge macht hellblau bis farblos. Konz. Schwefelsäure löst mit bräunlichgelber Farbe: beim Verdünnen wird die Lösung dunkler, zuletzt blaugrün.

Echtwollblau (Geigy) ist das saure Natriumsalz der Tetramethyl-äthylbenzyl-p-rosanilintrisulfosäure und färbt Wolle in saurem Bade blau an.

Ist ein dunkelblaues, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt einen blauen Niederschlag, dann eine grüne Lösung; Natronlauge ist ohne Änderung. Schwefelsäure bildet eine braungelbe Lösung, die beim Verdünnen grün wird.

Höchster Neublau. Darstellung. Das Einwirkungsprodukt von Phosgen auf Methyldiphenylamin wird sulfuriert. Wolle wird in saurem Bade blau gefärbt. Das Handelsprodukt ist ein dunkelblaues Pulver, das in Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure bewirkt einen Niederschlag; Natronlauge entfärbt. Konz. Schwefelsäure gibt eine braunrote Lösung.

Eriocyanin (Geigy) ist das Natriumsalz des Anhydrids der Tetramethyldibenzyl-p-rosanilin-mono-p-mono-o-disulfosäure.

Färbt Wolle mit Glaubersalz und Schwefelsäure in blauen, alkaliechten Tönen an.

Anilinblau (Triphenylrosanilin). Bildet die Grundlage einer Reihe von sehr wichtigen blauen Farbstoffen. Es findet einmal in Form seines

salzsauren oder essigsauren Salzes, vor allem aber in Form seiner verschiedenen Sulfosäuren Anwendung.

Man unterscheidet unter den Handelsprodukten folgende Hauptgruppen:

Spritblau (Triphenylrosanilin; Chlorhydrat oder Acetat).

Alkaliblau (Triphenylrosanilinmonosulfosäure).

Wasserblau (Triphenylrosanilindi-tri-oder tetrasulfosäure).

Spritblau. Das salzsaure Triphenylrosanilin bildet in reinem Zustande kleine, grünglänzende Krystallnadeln, welche sich nicht in Wasser, sehr schwierig in Alkohol, etwas leichter in heißem Anilin und Eisessig lösen. Die Farbe der Lösungen ist ein reines, ins Grün spielendes Blau. Die dem Salze zu Grunde liegende Base ist farblos, in Alkohol leicht, schwieriger in Äther löslich. Die Lösungen sind schwach rot gefärbt. Salzsäure scheidet aus der alkoholischen Lösung das Chlorhydrat aus. Das Acetat ist etwas leichter in Spiritus löslich als das Chlorhydrat.

Im Handel finden sich verschiedene Marken, welche von einem reinen, grünstichigen Blau ins Violett hinüberspielen.

Auf Wolle und Seide färbt man es in einem stark mit Schwefelsäure angesäuerten Bade, dem man nach und nach die spirituöse Blaulösung hinzugibt. Baumwolle beizt man zuvor, indem man sie zuerst mit einer starken Seifenlösung, darauf mit essigsaurer Tonerde behandelt. Man färbt dann schließlich in derselben Weise, jedoch in neutralem Bade aus.

Darstellung. Durch Erhitzen von Rosanilinbase mit überschüssigem Anilin unter Zusatz von Benzoësäure.

Das aus Pararosanilin dargestellte Blau zeichnet sich durch eine sehr reine, grünstichige Nuance aus. Wie das gewöhnliche Triphenylrosanilin, wird es selten als solches angewandt, sondern dient hauptsächlich zur Darstellung der unten beschriebenen Sulfosäuren.

Alkaliblau. Die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins oder vielmehr die Salze derselben spielen unter dem Namen Alkaliblau eine äußerst wichtige Rolle in der Farbenindustrie. Die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins bildet ein in Wasser schwer lösliches blaues Pulver. Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit schwach graublauer Farbe. Sie zeigen die für ihre Anwendung wichtige Eigenschaft, sich in alkalischer Lösung mit der Wolle und Seidenfaser zu vereinigen. In einem sauren Bade, dem Avivierbade, kommt darauf die Farbe zur vollständigen Entwicklung. Die Hauptanwendung findet das Alkaliblau in der Wollfärberei. Das Alkaliblau wird in folgender Weise gefärbt: Man netzt die Wolle oder Seide in einem Bade, dem man etwas Borax (etwa 15 Proz. des zu färbenden Stoffes) hinzufügt. Man fügt die Farbstofflösung hinzu und zieht, während man auf dem Wasserbade erhitzt, so lange um, bis

das Bad fast farblos geworden ist. Die Operation dauert 1—2 Stunden. Man nimmt heraus, spült in Wasser und bringt den Stoff in ein Avivierbad, dem man etwa 1 Proz. Schwefelsäure hinzufügt. Die schwach graublaue Färbung des Stoffes nimmt in dem sauren Bade die volle blaue Färbung an.

Darstellung. Das Alkaliblau wird durch vorsichtige Behandlung des Triphenylrosanilins mit englischer Schwefelsäure dargestellt. Die durch Wasser ausgefällte Sulfosäure wird gut ausgewaschen und durch Abdampfen mit Natronlauge in das Natronsalz verwandelt. Je nach der Qualität des angewandten Spritblaus erhält man grünstichige oder rotstichige Nuancen.

Wasserblau. Unter Wasserblau versteht man die höheren, leichter löslichen Sulfosäuren des Triphenylrosanilins. Sie unterscheiden sich vom Alkaliblau dadurch, daß sie in freiem Zustande leicht in Wasser löslich sind. Man unterscheidet außer den rötlichen und grünstichigen Handelsmarken Wasserblau für Seide und Wasserblau für Baumwolle. Ersteres ist ein Gemenge von Di- mit etwas Trisulfosäure. Es wird aus wäßriger Lösung durch Säure und Kochsalz noch gefällt, während diese Eigenschaft dem letzteren, welches Trisulfosäure neben Tetrasulfosäure enthält, abgeht.

In der Wollfärberei findet das Wasserblau selten Anwendung, da es dem Alkaliblau an Waschechtheit bedeutend nachsteht.

Man färbt das Wasserblau auf Seide unter Zusatz von etwas Schwefelsäure. Baumwolle wird erst mit einer starken Seifenlösung, dann mit Alaunlösung behandelt und schließlich in schwach saurem Bade ausgefärbt.

Darstellung. Das Wasserblau wird durch länger andauernde und energischere Behandlung des Spritblaus mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Da die leicht löslichen Sulfosäuren aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser nur unvollständig fällbar sind, wird diese meist mit Kalk neutralisiert, wobei sich schwer lösliches Calciumsulfat ausscheidet, während das Kalksalz der Sulfosäure in Lösung bleibt und aus dieser durch Abdampfen gewonnen wird.

Diphenylaminblau. Aus dem Diphenylamin wird ein blauer Farbstoff dargestellt, welcher dem aus Rosanilin dargestellten Blau sehr ähnlich ist, sich vor diesem jedoch durch eine viel reinere grünstichige Nuance auszeichnet. Das Diphenylaminblau läßt sich ebenso wie das Triphenylrosanilin in Sulfosäuren verwandeln und kommt sowohl in der Form von Alkali-, als auch von Wasserblau zur Verwendung.

Darstellung. Diphenylamin wird mit Oxalsäure oder Chlorkohlenstoff erhitzt und der entstandene Farbstoff durch Waschen mit Alkohol gereinigt.

Das durch Behandlung des Pararosanilins mit Anilin erhaltene Triphenylpararosanilin ist dem Diphenylaminblau sehr ähnlich, vielleicht sogar mit diesem identisch; es hat zurzeit das letztere in seiner Anwendung beinahe gänzlich verdrängt. Auch aus Methyldiphenylamin wurde ein Blau dargestellt, welches gegenwärtig aber fast vom Markt verschwunden ist.

Helvetiablau (Geigy). Darstellung. 2 Mol. Diphenylaminmonosulfosäure werden mit 1 Mol. Formaldehyd kondensiert. Die entstandene Methandisulfosäure wird mit einem weiteren Mol. Diphenylaminmonosulfosäure oxydiert. Verhält sich ähnlich dem Diphenylaminblau.

3. Diphenylnaphthylmethanfarbstoffe.

Viktoriablau B. Dieser den Rosanilinfarbstoffen nahe stehende Körper wird durch Einwirkung von α-Naphthylphenylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenon gewonnen. Er färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle mit schön und rein blauer Nuance an. Das Handelsprodukt ist ein violettschwarzes oder bronzeglänzendes Pulver, daß in heißem Wasser und Alkohol mit tiefblauer Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt einen Niederschlag, der sich auf Zusatz von mehr Säure unter Braunfärbung löst. Natronlauge bewirkt eine rotbraune Fällung. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine rötlichbraune Lösung, die beim Verdünnen erst gelb, dann olivengrün und schließlich blau wird.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt ***Viktoriablau 4 R***, welches aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Methylphenyl-α-naphthylamin gewonnen wird. Färbt rotstichiger als die Marke B.

Nachtblau entsteht aus Tetraäthyldiamidobenzophenon und p-Tolyl-α-naphthylamin. Liefert auf Seide lebhafte, auch bei künstlicher Beleuchtung grünstichigblau erscheinende Färbungen.

Neuviktoriablau (Bayer), Viktoriablau R (Badische; Ges. f. chem. Ind.) bildet sich durch Einwirkung von Michlerschem Keton auf Monoäthyl-α-naphthylamin und färbt etwas rotstichiger als Viktoriablau B.

Säureblau R (Sandoz) ist ein blaues Pulver, das in Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt eine blaue Fällung, die in mehr Säure mit grauer bis rotbrauner Farbe löslich ist. Natron läßt die Lösung in der Kälte unverändert; beim Kochen wird sie hellblau. Konz. Schwefelsäure gibt eine rotbraune Lösung, die beim Verdünnen mit H_2O blaugrün wird.

Säureblau R wird unter Zusatz von 10 Proz. Glaubersalz und 2 Proz. konz. H_2SO_4 gefärbt und liefert so auf Wolle ein schönes Mittelblau, das sich in stärkeren Färbungen zu Dunkelmarineblau anwenden

läßt. Die Färbungen sind sehr alkali- und walkecht. Der Farbstoff wird auch zum Übersetzen von Blauholzschwarz benutzt.

Säureblau B (Sandoz). Das Handelsprodukt stellt ein blaues Pulver dar. Die Lösung in Wasser ist blau: mit Salzsäure entsteht in derselben eine blaue Fällung, die in mehr Säure mit grüner, bezw. rotbrauner Farbe löslich ist. Natronlauge ist in der Kälte ohne Änderung; beim Erhitzen wird die Lösung violett. Konz. Schwefelsäure gibt eine rotbraune Lösung, die beim Verdünnen blaugrüne Farbe annimmt.

Anwendung. Wie Säureblau R; liefert ein grünstichigeres und etwas klareres Blau als letzteres.

Säureviolett 5 B S (Sandoz). Dunkelviolettes Pulver, das sich in Wasser mit violetter Farbe löst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung eine violette Fällung, die sich in mehr Säure mit schmutziggrüner, dann gelbbrauner Farbe löst. Mit Natronlauge tritt in der Kälte keine Veränderung ein; in der Wärme wird die Lösung rotviolett. Mit konz. Schwefelsäure entsteht gelbbraune Lösung, die beim Verdünnen blauviolett wird.

Anwendung. Wie Säureblau R; liefert auf Wolle ein alkaliechtes Violett, etwas rotstichiger als

Säureviolett 6 B N S (Sandoz). Ist ein violettes Pulver. Die wäßrige Lösung zeigt violette Farbe. Durch Salzsäure wird in derselben eine violette Fällung erzeugt, die in mehr Säure mit grüner, dann gelbbrauner Farbe löslich ist. Zusatz von Natronlauge macht die Lösung blau, in der Wärme hellblau. Konz. Schwefelsäure gibt eine gelbbraune Lösung, die beim Verdünnen grün, dann blau wird.

Anwendung. Wie Säureblau R; färbt Wolle in der Nuance des Säureviolett 6 B N der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Die Färbungen sind alkali- und walkecht.

Säureviolett 7 B S (Sandoz). Violettes Pulver. Die wäßrige Lösung ist violett. Konz. Salzsäure gibt in derselben eine violette Fällung, die in mehr Säure mit grüner, dann gelbbrauner Farbe löslich ist. In kalter Natronlauge entsteht eine blaue, in heißer eine hellblaue Lösung. Konz. Schwefelsäure gibt eine gelbbraune Lösung, die beim Verdünnen grün, dann blau wird.

Anwendung. Wie Säureblau R; färbt auf Wolle ein sehr reines Blauviolett in der Nuance des Säurevioletts 7 B der Badischen Anilin- und Sodafabrik; die Färbungen sind aber alkaliecht.

Wollgrün S wird dargestellt durch Behandeln von Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid mit β-Naphthol und Schwefelsäure.

Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das in Wasser mit grünblauer Farbe löslich ist. Salzsäure gibt eine gelblichbraune Lösung; mit Natronlauge wird die Farbe rötlich. Konz. Schwefelsäure bildet eine violettbraune Lösung, die beim Verdünnen gelblichgrün wird.

Hierher gehört auch: ***Chromblau*** (Bayer), ein Farbstoff, der als schwarze Paste in den Handel kommt und durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit α-Oxynaphthoësäure und Oxydation des entstandenen Produktes hergestellt wird. Färbt chromgebeizte Wolle blau — und wahrscheinlich

Naphthalingrün V und Naphthalingrün konzentriert (Rev. d. Mat. Color. 1899, 198). Dunkelrotes Pulver, das in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leicht löslich ist. Natronlauge erzeugt einen dunkelgrünen Niederschlag, Salzsäure macht die Lösung orangegelb; Zinnsalz und Salzsäure verwandeln die grüne Lösung in gelb, ohne sie selbst bei Siedhitze zu entfärben. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangegelbe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser etwas grünlicher wird. Ist in Alkohol wenig mit grüner Farbe löslich. Wolle färbt sich in saurem Bade etwas blaustichiger als mit Säuregrün. Ist alkaliechter als Säuregrün.

Brillantwalkgrün B (Cassella) (Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 8) ist ein bläulichgrünes Pulver, das sich in Wasser mit gleicher Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen braungelben, Natronlauge einen hellorangegefärbten Niederschlag. Konz. Schwefelsäure gibt eine braungelbe Lösung, aus der durch Verdünnen mit Wasser ein gelblichgrüner Niederschlag entsteht.

Färbt Wolle aus saurem Bade.

4. Rosolsäurefarbstoffe.

Gelbes Korallin. Das mit obigem Namen bezeichnete Produkt ist wenig einheitlicher Natur. Wenn auch nicht den Hauptbestandteil desselben, so doch die beststudierte, in dem technischen Farbstoff enthaltene Verbindung bildet die Pararosolsäure $C_{19}H_{14}O_3$.

Außer dieser Verbindung sind darin noch Homologe derselben, sowie eine große Anzahl von anderen Verbindungen enthalten, welche dieser in den färbenden Eigenschaften sehr nahe stehen, so z. B. die eigentliche Rosolsäure. Beide Körper bilden in reinem Zustande rote Krystalle mit blauem Reflex, welche sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und konzentrierter Salzsäure lösen. Ihre Lösungen sind goldgelb gefärbt. Mit saurem schwefligsauren Natron verbinden sie sich zu farblosen Verbindungen. Reduzierende Agentien führen sie in die entsprechenden Leukorosolsäuren über. Mit Alkalien verbinden sich die Rosolsäuren zu prachtvoll rotgefärbten wasserlöslichen Salzen.

Das ***Aurin*** des Handels (Natronsalz) bildet orangegelbe, grünschillernde Massen, welche sich mit schön roter Farbe in Wasser lösen.

Darstellung. Durch Erhitzen eines Gemisches von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure.

Rotes Korallin (Päonin). Unter diesem Namen kommt ein Produkt in den Handel, welches aus Aurin durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck erzeugt wird. Wahrscheinlich findet hier eine teilweise Substitution der Hydroxyle durch Amidogruppen statt. Das Produkt zeigt einen viel röteren Ton als das Aurin, ist diesem jedoch in den sonstigen Eigenschaften ähnlich. Aus der alkalischen Lösung fällt durch Säuren ein roter Niederschlag.

Das Aurin und das rote Korallin finden in der Färberei nur eine sehr beschränkte Anwendung. Beide lassen sich weder auf Wolle noch auf Seide gut fixieren. Baumwolle läßt sich mit rotem Korallin auf ähnliche Weise wie mit Eosin, unter Zusatz von Bleiacetat, färben, doch ist diese Färbung sehr vergänglicher Natur. Die Rosolsäurefarbstoffe bilden mit Metallsalzen sehr schöne Lacke, welche in der Tapetenfabrikation ziemlich starke Anwendung finden. Papier färbt man häufig durch bloßes Tränken mit den alkalischen Lösungen der Farbstoffe.

Chromviolett (Geigy, Bayer) ist das Natriumsalz der Aurintrikarbonsäure und bildet sich beim Erwärmen eines Gemisches von Salizylsäure, konz. Schwefelsäure, Holzgeist und Natriumnitrit. Dieser Farbstoff fixiert sich namentlich auf Chrombeizen mit violetter Farbe. Er findet hauptsächlich in der Kattundruckerei Anwendung.

Das Handelsprodukt stellt ein braunes, in Wasser mit braunroter Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge gibt eine hellbraune Lösung; Salzsäure schlägt die Säure nieder. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braune Lösung, aus der beim Verdünnen die Farbstoffsäure ausfällt.

5. Phtaleine.

Aurotin, das Natriumsalz des Tetranitrophenolphtaleins, scheint nicht mehr in den Handel zu gelangen.

Resorcinphtalein. Fluorescein [$C_{20}H_{12}O_5$]. Das Fluorescein bildet im reinen Zustande ein gelbrotes Pulver oder mehr oder weniger ausgebildete hellgelbe bis dunkelrote Krystalle, je nach dem Lösungsmittel, aus dem es gewonnen wurde. Es ist weder unzersetzt schmelzbar, noch flüchtig, verträgt ohne Veränderung eine Temperatur von 280° C., zersetzt sich jedoch darüber hinaus unter Bräunung und schließlicher Verkohlung. In Wasser ist es fast unlöslich, es löst sich jedoch ziemlich reichlich in Alkohol und Äther, noch leichter in Eisessig. Diese Lösungen zeigen meist nur eine schwache Fluoreszenz.

Das Fluorescein besitzt einen ausgesprochenen Säurecharakter und bildet mit Alkalien Salze, welche sich leicht in Wasser lösen und deren

selbst sehr verdünnte Lösungen eine prachtvoll grüne Floreszenz zeigen. Das Fluorescein bildet das wichtige Zwischenprodukt für die Darstellung einer großen Anzahl von Phtalsäurefarbstoffen, findet aber auch wohl hier und da als gelber Farbstoff Verwendung und wird zu diesem Zwecke von einigen Farbenfabriken in Form eines Alkalisalzes unter der Bezeichnung Uranin in den Handel gebracht. Das Fluorescein färbt sich auf Wolle und Seide im sauren Bade und erzeugt ein grünstichiges Gelb, welches leider sehr wenig licht- und luftbeständig ist. Für die Beurteilung eines Handelsproduktes ist die Reinheit der Färbung, vor allem aber die Qualität eines daraus dargestellten Eosins maßgebend.

Darstellung. 1 Mol. Phtalsäure wird mit 2 Mol. Resorcin gemengt und das Gemenge so lange auf 190—200° erhitzt, bis es völlig fest geworden ist und kein Wasser mehr entweicht.

Aus den gechlorten Phtalsäuren (namentlich Tetrachlorphtalsäure) werden gechlorte Floresceine dargestellt und zur Herstellung der unter den Namen Phloxin, Cyanosin und Rose bengale in den Handel gebrachten Farbstoffe benutzt. Diese Produkte zeichnen sich vor dem chlorfreien Körper durch eine viel geringere Fluoreszenz aus. Ihre Darstellung ist eine ganz analoge.

Chrysolin wird durch Erhitzen eines Gemisches von Resorcin, Phtalsäureanhydrid, Benzylchlorid und Schwefelsäure gewonnen. Färbt Seide und Wolle gelb.

Eosin, Tetrabromfluoresceinnatrium (oder -Kalium). Die freie Säure bildet in reinem Zustande ein rotgelbes Pulver oder gelbrote, mehr oder weniger ausgebildete Krystalle. Sie löst sich sehr wenig in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Eisessig, nicht in Benzol. Aus alkoholischer Lösung kann es in alkoholhaltigen Krystallen gewonnen werden. Es ist eine ziemlich starke zweibasische Säure und bildet mit Alkalien in Wasser und mit schön roter Farbe leicht lösliche Salze.

Während die Lösungen des freien Eosins nicht fluoreszieren, zeigen die seiner Salze eine starke gelbe Fluoreszenz. Beim Ansäuern verschwindet dieselbe, bei genügender Konzentration unter Ausfällung des Farbstoffes. In den Handel kommt gewöhnlich das Natronsalz. Dasselbe bildet ein rotes Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol löst. Aus der wäßrigen Lösung der Eosinsalze fällen Metallsalze, z. B. Blei-, Zink-, Zinn- und Tonerdesalze, schön gefärbte Lacke. Durch Natriumamalgam wird das Eosin entfärbt; macht man die entstehende Lösung unter Zusatz von Kaliumchromat alkalisch, so tritt die grüne Fluoreszenz des Fluoresceins auf. Wendet man Zinkstaub an, so geht die entfärbte Lösung wieder in Eosin über.

Das Eosin ist einer der brillantesten roten Farbstoffe. Es erzeugt auf Wolle und Seide einen ganz eigentümlichen gelbstichigen Ton. Für die Färbung von Baumwolle fügt man dem Bade etwas Bleiacetat hinzu. Der entstandene Bleilack fixiert sich alsdann allmählich auf der Faser.

Im Handel kommen gelbstichige und blaustichige Eosine vor, welche sich hauptsächlich durch ihren Bromgehalt voneinander unterscheiden. Im allgemeinen zeigen die bromärmeren Produkte eine gelblichere Nuance als die bromreicheren.

Das Eosin wird durch Bromieren des Fluoresceins in alkoholischer Lösung dargestellt.

Spriteosin. Primrose. Eosin BB (Monomethyl- oder Äthyleosin). Die primären Äther des Eosins verhalten sich vermöge des einen noch freien Hydroxyls wie einbasische Säuren. Ihre Salze sind in Wasser fast unlöslich, 50-proz. Weingeist löst sie leicht, absoluter Alkohol sehr wenig. Im Handel ist meistens das Natrium- oder Kaliumsalz vertreten. Vor den wasserlöslichen Eosinen zeichnet sich das Spriteosin durch einen bläulicheren Ton aus, welcher namentlich auf Seide prachtvolle Effekte erzeugt. Die konz. Lösung des Spriteosins ist gelblichrot, beim Verdünnen wird sie rosa, mit schön gelbgrüner Fluoreszenz. Wie das wasserlösliche Eosin gibt es mit den meisten Metallsalzen schön gefärbte Lacke.

Dinitro-Dibromfluorescein (Safrosin, Nopalin, Eosinscharlach). Der Farbstoff ist eine starke Säure, welche aus Alkohol und Eisessig, in dem sie sich nur schwierig löst, in Form von gelben Nadeln krystallisiert. Die Salze lösen sich leicht in Wasser, die Farbe der konzentrierten Lösung ist gelbrot, die der verdünnten rosa. Die Lösungen zeigen keine Fluoreszenz, wodurch sich der Körper scharf von den Eosinen unterscheidet. Eine ammoniakalische Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt, nimmt aber durch Oxydation an der Luft eine blaurote Färbung an. In den Handel kommt meist das Natronsalz.

Der Farbstoff besitzt eine bläulichere Nuance als die Eosine und zeichnet sich vor diesen durch größeres Färbevermögen aus. Er wird hauptsächlich für Wolle, weniger für Seide und Baumwolle benutzt. Namentlich diente er vor Entdeckung der Azofarbstoffe, mit gelben Farbstoffen (besonders Binitronaphthol) gemischt, zur Erzeugung scharlachroter Töne.

Darstellung. Das Dinitro-Dibromfluorescein wird durch sukzessive Behandlung des Fluoresceins mit Salpetersäure und Brom oder durch Behandlung des Eosins mit Salpetersäure dargestellt.

Tetrajodfluorescein. Erythrosin. Eosin T. Das Tetrajodfluorescein ist in seinen chemischen Eigenschaften dem Eosin sehr ähn-

lich, unterscheidet sich von diesem jedoch durch den viel bläulicheren Ton, sowie durch das Fehlen der Fluoreszenz. Es ist sehr leicht dadurch zu erkennen, daß es im Proberöhrchen mit Schwefelsäure erhitzt violette Joddämpfe entwickelt. Es erzeugt, namentlich auf Seide, ein sehr schönes Rosa und findet fast nur in der Seiden- und Papierfärberei Verwendung.

Phloxin, Cyanosin und Rose bengale. Diese Körper stehen zu den aus gechlorten Phtalsäuren dargestellten Di- und Tetrachlorfluoresceinen in demselben Verhältnis wie Eosin, Spriteosin und Erythrosin zum gewöhnlichen Fluorescein. Phloxin ist das Bromderivat, Rose bengale das Jodderivat dieser Körper; sie zeigen in Lösungen keine Fluoreszenz, diese kommt jedoch an der damit gefärbten Seide zum Vorschein. Cyanosin ist der Äthyläther des Phloxins und ist, den Eosinäthern analog, nur in verdünntem Weingeist löslich.

Vor den chlorfreien Eosinen zeichnen sich diese Derivate durch blaustichigere Nuance aus; sie gehören zu den schönsten roten Farbstoffen und finden fast ausschließlich in der Seidenfärberei Verwendung.

Cyklamin (Monnet) ist ein schwefelhaltiges Phtalein, welches durch Bromieren des Thiodichlorfluoresceins erhalten wird und Seide und Wolle in neutralem Bade bläulichrot anfärbt. Das Handelsprodukt löst sich mit fuchsinroter Farbe in Wasser; die Lösung fluoresziert nicht; Salzsäure scheidet daraus die Farbsäure ab. Natronlauge ist ohne Einwirkung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangefarbige Lösung.

Rhodamin B (Badische, Ges. f. chem. Ind., Höchst). Dieser Farbstoff kann als Fluorescein aufgefaßt werden, in welchem zwei Hydroxyle durch zwei äthylierte Amidogruppen ersetzt sind.

Man erhält ihn durch Erhitzen von Diäthyl-Metaamidophenol mit Phtalsäureanhydrid oder durch Einwirkung des Fluoresceinchlorids auf Diäthylamin.

Das Rhodamin besitzt vermöge seiner stickstoffhaltigen Gruppen basische Eigenschaften. Es färbt Seide, Wolle und tannierte Baumwolle mit einer bläulichroten Nuance, welche an Schönheit die Eosinfarben überflügelt. Das Rhodamin ist ziemlich lichtecht.

Das Handelsprodukt ist ein rotes Pulver, welches in Wasser und Alkohol mit roter Farbe löslich ist. Verdünnte Lösungen zeigen starke Fluoreszenz. Natronlauge bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, beim Erhitzen entstehen rote Flocken und es wird Geruch nach Dimethylamin bemerkbar. Ein Überschuß an Salzsäure gibt eine gelbstichigrote Lösung, die beim Verdünnen violettstichig wird. Löst sich in konz. Schwefelsäure (unter Salzsäureentwickelung) mit bräunlichgelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser gelblichrot und dann

blaustichigrot wird. Ganz ähnlich, nur in der Nuance verschieden, färben: ***Rhodamin 3 B*** (ist der Äthylester der vorigen Verbindung), ***Rhodamin G*** (besteht der Hauptsache nach aus Triäthylrhodamin) und ***Rhodamin 6 G*** (Äthylester des sym. Diäthylrhodamins).

Rhodamin S wird erhalten durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid und Dimethyl-m-amidophenol. Das Handelsprodukt löst sich in Wasser mit roter Farbe und gelber Fluoreszenz. Natronlauge entfärbt. Wird zum Färben von Baumwolle an Stelle des Safflorkarmins benutzt. Die ungebeizte Faser färbt sich in essigsaurem Bad sehr schön rosarot.

Solidsäurerecosin G (Höchst) (Rev. G. Mat. Col. 1899, 90), ein rotes Pulver, welches sich leicht in Wasser mit grüngelber Fluoreszenz auflöst; Natronlauge macht die Lösung stark rotgelb und vermindert die Fluoreszenz; Salzsäure ist ohne Wirkung. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine hellgelbe Lösung.

Färbt Wolle mit 10 Proz. Glaubersalz und 4 Proz. Schwefelsäure in sehr reinen, fluoreszierenden Rosatönen. Die Lichtechtheit ist besser als diejenige der Rhodamin 6 G-Färbungen.

Ähnliche Farbstoffe sind Echtsäurephloxin A, Baumwollrhodin B S, Irisamin.

Hierher gehören auch Farbstoffe, welche als Violamine oder Echtsäureviolett bezeichnet werden. Sie bilden sich durch Erhitzen von Fluoresceinchlorid mit Anilin (und analogen Aminen) und darauffolgendes Sulfieren oder durch Kondensation von m-Oxydiphenylamin (und seinen Analogen) mit Phtalsäureanhydrid.

Violamin B oder Echtsäureviolett B (Höchst) stellt ein dunkelviolettes Pulver dar, das in Wasser mit violetter Farbe löslich ist. Salzsäure fällt aus der wäßrigen Lösung blaue Flocken, Natronlauge bewirkt keine Veränderung. Mit Schwefelsäure bildet sich eine gelbrote Lösung, die beim Verdünnen blaue Flocken ausscheidet. Färbt Seide und Wolle in violetten Tönen, die ziemlich licht- und walkecht sind. Ihm stehen nahe Violamin R, Violamin G (Säurerosamin A), Violamin 2 R (Echtsäureblau R).

Gallein und Coerulein. Das Gallein wird durch Erhitzen von Gallussäure mit Phtalsäureanhydrid gewonnen. Es bildet ein in Wasser unlösliches, in Alkalien mit roter, beim Überschuß derselben blauer Farbe, lösliches braunes Pulver.

Das Gallein ist an und für sich für die Färberei von geringer Bedeutung, es bildet jedoch das Ausgangsmaterial zur Darstellung des für die Kattundruckerei hochwichtigen Coeruleins.

Coerulein entsteht durch Erhitzen des Galleins mit konz. Schwefelsäure auf ca. 200°.

Es bildet ein bläulichschwarzes, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliches Pulver. Es löst sich wenig in Eisessig mit grüner Farbe.

Mit Natriumbisulfit bildet es eine farblose lösliche Verbindung. Letzteres Verhalten und die Eigenschaft, mit Chromoxyd und Tonerde Lacke zu bilden, ermöglichen seine Anwendung in der Färberei.

Man druckt die Bisulfitverbindung gemischt mit Chromacetat auf und dämpft. Durch letztere Prozedur wird die Bisulfitverbindung zersetzt und der Chromoxydlack hergestellt.

Das Coerulein erzeugt auf diese Weise ein dunkles, sehr seifen- und lichtechtes Grün.

Auch für die Färberei auf gechromter Wolle wird das Coerulein vielfach benutzt.

Handelsprodukte: Coerulein in Teig, eine schwarze Paste, und Coerulein S in Pulver oder in Teig (die Bisulfitverbindung).

VI. Oxychinone und Chinonoxime.

1. Anthracenfarbstoffe.

Die vom Anthracen abgeleiteten Farbstoffe, deren wichtigster Repräsentant das Alizarin ist, bilden eine von den übrigen Teerfarbstoffen scharf gesonderte Gruppe, und zwar sowohl mit Bezug auf ihre Herstellung, als auch auf ihre Anwendung.

Die Anthracenfarben finden ihre Hauptverwendung im Kattundruck und in der Baumwollenfärberei, doch werden auch in der Wollenfärberei in neuerer Zeit große Mengen davon konsumiert. Die damit erzeugten Töne besitzen (mit Ausnahme des Türkischrot) im allgemeinen eine geringe Lebhaftigkeit, vor den übrigen Teerfarbstoffen zeichnen sie sich jedoch vorteilhaft durch die große Beständigkeit aus.

Alizarin. (Dioxyanthrachinon) [$C_{14} H_8 O_4$]. Das Alizarin bildet im reinen Zustande rotbraune Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 289 bis 290°, es sublimiert bei höherer Temperatur in roten Nadeln. Es ist fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser. Kalter Alkohol löst es ebenfalls schwer, siedender etwas leichter, ziemlich leicht Eisessig, Methylalkohol, Aceton und Glyzerin. Alle diese Lösungen besitzen eine gelbrote Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure ist selbst bei einer Temperatur von 150—200° ohne Wirkung auf dasselbe. Von siedender Alaunlösung wird es nicht aufgenommen.

Gegen Alkalien verhält es sich wie eine schwache zweibasische Säure. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, und zwar die primären mit roter, die sekundären mit purpurvioletter Farbe. Erstere

entstehen namentlich beim Auflösen des Alizarins in Karbonaten und anderen alkalisch reagierenden Salzen, letztere durch überschüssige kaustische Alkalien. Die Erd-, Erdkali- und Schwermetalle bilden meist schwerlösliche Lacke, welche sich durch mehr oder weniger charakteristische Färbungen auszeichnen. Dieselben entstehen durch Fällung der Alizarinalkaliverbindungen mit den betreffenden Metallsalzen, sowie durch direkte Vereinigung des Alizarins mit Metalloxyden.

Die verschiedenen Färbungen der Alizarinlacke sind für die Färbereien von großer Wichtigkeit und gestatten die Erzeugung ganz verschiedener Nuancen, welche vom feurigen Rot bis zum tiefen Schwarzviolett variieren.

Das Alizarin fixiert sich einzig und allein in Form dieser Lacke auf der Faser, und zwar sind es hauptsächlich die Tonerde-, Chrom- und Eisenlacke, welche in der Färberei eine Rolle spielen.

Das künstliche Alizarin kommt in der Regel in Form einer Paste in den Handel. Der Gehalt der Alizarinpaste schwankt unter Umständen zwischen 20 und 60 Proz., doch ist eine 20-prozentige Paste die gebräuchlichste.

Die Konsistenz der Paste gibt über deren Farbstoffgehalt keine Anhaltspunkte. Eine ganz neutrale Ware ist dünnflüssig; dicke Pasten, wie sie von manchen Konsumenten vorgezogen werden, enthalten eine geringe Spur freier Säure. Für Export wird auch 100-proz. Alizarin fabriziert, das teilweise durch Auflösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Säure etc. in 20-proz. Paste übergeführt oder dann in Form einer alkalischen Lösung direkt ins Färbebad gegeben und dort durch eine geeignete Säure gefällt wird.

Auch findet sich Alizarin in Mischung mit Stärke in Form von Stücken im Handel. Man hat auch andere Mittel zur Herstellung hochprozentiger bezw. trockener Ware gemacht. (S. Gnehm, „Anthracenfarbstoffe“ 1897, 33.)

Reines Alizarin, sog. Alizarin mit Blaustich (Alizarin VI u. s. w.), färbt tonerdegebeizte Baumwolle blaustichig rot und mit Eisen gebeizte rein violett.

In der käuflichen Ware können neben Alizarin noch andere Körper: Anthrapurpurin, Flavopurpurin, sodann nicht färbende Substanzen wie Oxyanthrachinon, Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure etc. enthalten sein.

Zur Wertbestimmung begnügt man sich oft mit einer Probefärbung: für genauere Kenntnis der Beschaffenheit ist eine weitergehende Untersuchung notwendig.

Bestimmung des Trockengehaltes. Etwa 20 g der fraglichen Paste werden in einer gewogenen Platinschale im Luftbade bei 100 bis

110° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Durch Verbrennen des Rückstandes erhält man die Menge der Aschenbestandteile.

Um Oxyanthrachinon (und Anthraflavin- bezw. Isoanthraflavinsäure) nachzuweisen, löst man eine Probe mit Natronlauge, versetzt heiß mit Baryumchloridlösung und filtriert den Niederschlag. Zum Filtrat setzt man bei Siedehitze Sodalösung, filtriert wieder, läßt erkalten und säuert mit Salzsäure an. Oxyanthrachinon bezw. Anthra- oder Isoanthraflavinsäure scheiden sich in gelben Flocken aus.

Für die Musterfärbungen im Laboratorium bedient man sich am besten eines mit Beizen bedruckten Kattuns. Man findet gegenwärtig eigens für diesen Zweck präparierten Kattun im Handel, auf welchen die verschiedenen Beizen in gleich breiten, parallelen Streifen aufgedruckt sind. Gewöhnlich befindet sich darauf reine Tonerdebeize, reine Eisenbeize und ein Gemenge von beiden. Man schneidet einen solchen Kattunlappen quer durch diese Streifen in zwei genau gleiche Hälften und färbt auf dieselben die zu vergleichenden Farbenmuster quantitativ aus.

Je nach Umständen wird die Probefärbung zweckmäßiger auf türkischrot vorgebeizte Lappen oder Stränge ausgeführt. Hierbei kann dann auch das Verhalten der zu untersuchenden Ware bei der Avivage taxiert werden.

Darstellung. Das künstliche Alizarin wird durch Erhitzen der Anthrachinonmosulfosäure mit kaustischem Natron unter Zusatz eines Oxydationsmittels (Kaliumchlorat oder Salpeter) dargestellt.

Das aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Alizarin wird sorgfältig ausgewaschen und in Teigform in den Handel gebracht.

Anthrapurpurin (Isopurpurin) 1.2.7-Trioxyanthrachinon.

Dasselbe krystallisiert in orangefarbenen wasserfreien Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwierig in Äther lösen. Es schmilzt über 330°. Die alkalische Lösung ist etwas röter als die des Alizarins. Von dem Purpurin unterscheidet es sich durch die geringe Löslichkeit in siedender Alaunlösung. Es färbt auf Tonerdebeize etwas gelblicher rot als das Alizarin, auf Eisenbeize erzeugt es ein graues Violett von geringem Wert.

Reines Anthrapurpurin ist in den Handelsmarken Alizarin GD, RX, Sx extra, Sx, RT, WG (für Wolle) enthalten.

Flavopurpurin 1.2.6-Trioxyanthrachinon.

Das reine Flavopurpurin krystallisiert in wasserfreien gelben Nadeln, welche sich fast nicht in Wasser, leicht in kaltem Alkohol, sowie in Eisessig lösen. Der Schmelzpunkt liegt über 330°.

Die Lösung in Alkalien ist röter als die des Isopurpurins. Beim Verdünnen mit Wasser wird sie schmutzig gelbrot. Kohlensaures Natron

löst es mit gelbroter Farbe. Es erzeugt auf Tonerdebeize ein sehr gelbes Rot, auf Eisenbeize ein rotes Violett.

Das reine Flavopurpurin findet sich in den Handelsmarken Alizarin G I, R G, S D G, X, No. 10, F A, Alizarinrot W G G (für Wolle).

Alizarin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin lassen sich durch die verschiedene Färbung ihrer alkalischen Lösungen unterscheiden. Alizarin gibt mit Tonerdebeizen die „blaustichigsten" Rot, die schönsten „Rosa" und „Violett". Anthrapurpurin liefert gelbere Töne als Alizarin, weniger gelbe als Flavopurpurin. Flavopurpurin liefert die gelbstichigsten Töne: die Färbungen des letzteren werden aber beim Avivieren stärker angegriffen.

Zur Beurteilung von Alizarinpaste empfiehlt Perkin (J. Chem. Ind. 1894, 496) folgendes Verfahren:

Man löst 5 g der Paste (20-proz.) mit destilliertem Wasser zu 1 l, mischt 5 ccm davon mit 5 ccm einer 2-proz. Pottaschelösung, verdünnt auf 500 ccm und vergleicht die Färbung.

Bei einiger Übung gelingt es leicht, auf diese Weise selbst sehr geringe Nuancenunterschiede zu erkennen, z. B. einen Zusatz von 3—5 Proz. Anthrapurpurin zu Alizarin.

Auch die Zusammensetzung einer Paste kann bis zu einem gewissen Grade ermittelt werden, indem Mischungen von Alizarin mit Anthrapurpurin klare und helle, solche von Alizarin mit Flavopurpurin erhehlich dunklere Lösungen geben.

Unter den Handelsprodukten finden sich auch zahlreiche Gemische dieser drei Oxyanthrachinone nach variablen Verhältnissen.

Alle diese Erzeugnisse werden nach dem beim „Alizarin" beschriebenen Verfahren geprüft.

Flavopurpurin und Isopurpurin entstehen durch Verschmelzen der beiden isomeren Anthrachinondisulfosäuren, und zwar entsteht das Flavopurpurin aus der α-Säure, das Isopurpurin aus β-Säure. Beide bilden häufige Gemengteile des käuflichen Alizarins.

Purpurin (1 . 2 . 4-Trioxyanthrachinon).

Das Purpurin krystallisiert aus wasserhaltigem Alkohol in langen, orangeroten Nadeln, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und bei 100° unter Rotfärbung wasserfrei werden. Es sublimiert schon bei etwa 150° in roten federartigen Nadeln und schmilzt bei 253°. In kochendem Wasser ist es viel löslicher als Alizarin, ebenso in Alkohol und Äther. Die Lösung in Alkalien ist rot, in dünnen Schichten purpurfarbig. Eine verdünnte alkalische Lösung wird an Luft und Licht sehr schnell gebleicht. Mit Kalk und Baryt gibt es in heißem Wasser völlig unlösliche Lacke. Kochende Alaunlösung

nimmt das Purpurin ziemlich reichlich zu einer gelbroten, stark fluoreszierenden Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erkalten ein Niederschlag abscheidet, welcher neben freiem Purpurin den Tonerdelack desselben enthält.

Wird die Lösung von Purpurin in Soda mit einer ungenügenden Menge von Alaun versetzt, so entsteht ein unlöslicher rosenroter Lack. Auf Tonerdebeizen erzeugt das Purpurin scharlach- bis dunkelrote Töne, welche durch Seife besonders lebhaft werden.

Das künstliche Purpurin entsteht durch Oxydation des Alizarins mit Braunstein oder Arsensäure und Schwefelsäure und kommt unter der Bezeichnung „Alizarin No. 6“ oder Purpurin in Form einer 20-proz. Paste in den Handel.

Es hat im ganzen wegen seiner geringen Lichtechtheit und seines hohen Preises wenig Verwendung gefunden, da man mit dem leichter zugänglichen und solideren Isopurpurin die gleiche Nuance herstellen kann.

Seines satten Chromlackes wegen findet es in der Baumwolldruckerei Anwendung.

Anthragallol (1 . 2 . 3-Trioxyanthrachinon).

Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Benzoësäure auf Gallussäure bei Gegenwart wasserentziehender Mittel.

Das Anthragallol fixiert sich auf Chrombeize mit tief brauner Farbe und findet unter dem Namen „Anthracenbraun“ oder „Alizarinbraun“ ziemlich starke Verwendung in der Wollfärberei. Es stellt eine dunkelbraune Paste dar.

Das Anthragallol ist in konzentrierter Schwefelsäure, sowie in Alkalien mit brauner Farbe löslich.

Alizarinorange (β-Nitroalizarin).

Das β-Nitroalizarin bildet gelbliche Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 244°. Es sublimiert unter teilweiser Verkohlung in gelben Blättchen. In betreff seiner Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Eisessig etc. verhält es sich dem Alizarin sehr ähnlich. Seine Salze lösen sich mit purpurroter Farbe in Wasser, werden jedoch durch einen Alkaliüberschuß gefällt. Das Nitroalizarin gibt mit Kalk und Baryt braune Lacke. Es erzeugt auf Tonerdebeize ein rötliches Orange, auf Eisenbeize ein rotes Violett.

Es bildet den Hauptbestandteil der unter der Bezeichnung Alizarinorange A, D, Alizarin O R, O G etc. im Handel befindlichen Produkte, die eine bräunlichgelbe Paste darstellen.

Darstellung. Das β-Nitroalizarin entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alizarin, welches zu diesem Zweck entweder in Eisessig oder Nitrobenzol suspendiert, oder auf Flächen in

dünnen Schichten ausgebreitet wird, oder durch Nitrieren des Alizarinborsäureesters.

Dem vorigen ähnlich ist:

Alizaringelb G (Höchst; β-Nitroflavopurpurin).

Alizarinmarron (Badische) ist eine dunkelrotbraune 20-proz. Paste, die wahrscheinlich aus einem Gemisch verschiedener Amidoalizarine mit Amidopurpurin besteht. Löst sich in Natronlauge mit violetter Farbe und färbt auf Tonerdebeize in Bordeauxtönen, mit Chrombeizen in tiefbraunen Nuancen.

Alizaringranat R (Höchst) und ***Alizarinkardinal*** (Bayer) bestehen aus α-Amidoalizarin und stellen rotbraune Pasten dar. Der Tonerdelack ist violettrot; der Chromlack stahlblau.

Alizarinrot S, Alizarin WS ist das Natriumsalz der Alizarinmonosulfosäure und findet sich im Handel als orangefarbiges Pulver, das sich in Wasser und Alkohol mit rötlichgelber Farbe löst. Die Lösung wird durch Salzsäure heller, durch Natronlauge violett gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine gelbrote Lösung. Eignet sich zum Färben gebeizter Wolle. Der Tonerdelack ist lebhaft scharlachrot; mit Chrombeize lassen sich braune, mit Eisen violette und mit Zinn orangegelbe Färbungen erzeugen.

Ähnliche Farbstoffe sind Alizarin 2 S (Natriumsalz der Anthrapurpurinmonosulfosäure) und Alizarin 3 S (Natriumsalz der Flavopurpurinmonosulfosäure), welche in gelbstichigeren Tönen anfärben.

Alizarinbordeaux B (Bayer) ist ein Tetraoxyanthrachinon und wird durch Behandeln von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure und darauffolgendes Verseifen des zuerst entstandenen Tetraoxyanthrachinonschwefelsäureesters dargestellt. Das Handelsprodukt ist eine braunrote Paste, die sich in Natronlauge mit rotvioletter Farbe löst. Wird in der Baumwoll- und Wollfärberei gebraucht. Die Tonerdelacke sind bordeauxrot, die Chromlacke violettblau und sehr echt gegen Licht, Seife und Säuren.

Verwandte Verbindungen finden sich als Bordeaux „G", „B D", „G G", „G D", „G D D" im Handel und werden namentlich in Verbindung mit Chrombeizen in der Wollfärberei gebraucht.

Alizarincyanin R (Bayer). Zur Darstellung dieses Farbstoffes wird Alizarinbordeaux in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein oxydiert und das gebildete Zwischenprodukt mit verdünnten Säuren zersetzt. Dabei bildet sich Pentaoxyanthrachinon.

Das Handelsprodukt ist eine dunkelbraune Paste, die in Wasser unlöslich, dagegen in Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung den Farbstoff als dunkelblauen Niederschlag. Auf chromgebeizter Wolle entstehen Lacke, die denen des Alizarinblaus sehr ähnlich sind.

Alizarincyanin G (Bayer). Der Farbstoff bildet sich beim Behandeln des bei der Darstellung von Alizarinpentacyanin R auftretenden Zwischenproduktes mit Ammoniak. Das Handelsprodukt stellt eine schwarze, in Wasser unlösliche Paste dar, die sich in Natronlauge oder Ammoniak mit blaugrüner Farbe auflöst. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit roter Farbe löslich. Chromgebeizte Wolle wird in grünstichig blauen Tönen angefärbt. Die Färbungen zeichnen sich durch große Licht- und Alkaliechtheit aus.

Von Alizarincyaninen kommen weitere Marken; 2 R, 3 R, R A, R A extra, 3 R A, R G, G, G extra, G G, W R R, W R B, G S extra, 3 R S, R S, R extra, R R, P in den Handel.

Alizarinviridin in Teig (Bayer) gibt einen grünen Chromlack. Eignet sich speziell auch für Baumwolldruck auf geöltem wie ungeöltem Stoff. (Ist ein sulfiertes Chinizaringrün.)

Nahe steht ihm das Anthrachinongrün G X (B. A. S. F.) (Friedländer und Schick, Zsch. f. F. u. Textil-Ch. 1904, 220).

Alizarincyaningrün (Bayer) (Rev. G. Mat. Col. 1897, 81) findet sich im Handel in Form einer schwarzen kochsalzhaltigen Paste, die in Wasser und Alkohol wenig mit grüner Farbe löslich ist. Salzsäure und Natronlauge verändern die Farbe der wäßrigen Lösung nicht. Setzt man einen Überschuß an Säure zu, so entsteht ein Niederschlag und die Flüssigkeit wird gelblichgrün. Der von Kochsalz befreite und getrocknete Farbstoff ist ein dunkelblauschwarzes Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe auflöst. Beim Zugießen von Wasser wird die Lösung grün und der Farbstoff fällt aus.

Kann auf Wolle aus saurem Bade und mit Hilfe von Chrombeizen fixiert werden.

Alizarincyaningrün G extra und E kommen auch in Pulverform in den Handel. (Friedländer u. Schick, Zsch. f. F. u. Textil-Ch. 1903, 439.)

Alizarincyaninschwarz G (Bayer) stellt eine dunkelbraune, in Wasser unlösliche Paste dar. Beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure entsteht eine violettrote Lösung; überschüssige Salssäure scheidet orangerote Flocken ab. Natronlauge präzipitiert aus der salzsauren Lösung schwärzliche Flocken. Der trockene Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; die Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser orangerote Flocken ab. Er liefert auf Chrombeizen ein sehr licht- und walkechtes Schwarz und ist wahrscheinlich die Sulfosäure vom Toluid des Purpurins. Hierher zählt auch das Alizarinblauschwarz.

Alizarinreinblau scheint die Monosulfosäure von 1,4-Amido-p-toluido-2-bromanthrachinon zu sein (Friedländer und Schick, Zsch. f. F. u. Textil-Ch. 1904, 220).

Alizarinsaphirol wird vermutlich aus 1,5-Dinitroanthrachinon dargestellt und ist eine Diamidoanthrachrysondisulfosäure. Wird auf Wolle aus saurem Bade unter Zusatz von Glaubersalz gefärbt.

Alizarinirisol R (Bayer) kommt in Pulver und in Teigform in den Handel und ist ein aus saurem Bade färbender Egalisierungsfarbstoff. Gibt auf Wolle klare, blaustichige Violett, die mit Chromsalzen nach Blaugrün umschlagen.

Alizarin-Astrol B (Bayer) zeigt gutes Egalisierungsvermögen und bemerkenswerte Lichtechtheit. Färbt grünstichiger als Saphirol.

Anthracenblau W R (Badische) bildet sich durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf 1,5-Dinitroanthrachinon und besteht aus Hexaoxyanthrachinon. Das Handelsprodukt ist eine schwarzbraune, in Wasser unlösliche Paste, die in Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist. Mit konz. Schwefelsäure gibt der trockene Farbstoff eine braunviolette fluoreszierende Lösung. Chromgebeizte Wolle wird rotstichigblau gefärbt. Ähnliche Farbstoffe sind: Anthracenblau WG (färbt grünlichblau); Anthracenblau WB (färbt rein blau); Arthracenblau WRR, Anthracendunkelblau W.

Ferner die in Wasser löslichen Marken:

Anthracenblau S W G (grünlichblau); S W B (rein blau) und S W R (rötlichblau).

Ein hierhergehöriges Produkt ist wahrscheinlich auch das ***Brillantalizarincyanin R*** (Bayer).

Säurealizarinblau B B und G R (Höchst) (Natriumsalz der Hexaoxyanthrachinondisulfosäure) entstehen durch Kochen von Diamidoanthrachrysondisulfosäure mit Alkalien und färben Wolle aus saurem Bade rot an. Durch Nachbehandeln mit Fluorchrom wird die Färbung blau. Die Handelsware (Pulver) löst sich in Wasser mit roter Farbe. Natronlauge macht die Lösung blauviolett; durch einen Überschuß wird der Farbstoff ausgefällt. Salzsäure bewirkt in der wäßrigen Lösung keine Änderung. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine rotstichigblaue Lösung.

Säurealizaringrün B und G (Höchst) (Natriumsalz der Disulfohydroanthrachrysondisulfosäure) bildet sich durch Reduktion der Dinitroanthrachrysondisulfosäure in alkalischer Lösung mit Schwefelnatrium. Wolle wird in saurem Bade grünblau gefärbt. Durch Nachbehandlung mit Fluorchrom oder Kaliumbichromat kann ein auch bei künstlicher Beleuchtung lebhaftes Grün erhalten werden.

Stellen rötlich- oder grünlichschwarze Pulver dar, die wäßrige Lösung besitzt blaugrüne Farbe, die durch Natronlauge in Violett umschlägt. Salzsäure macht röter. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine blaue, bezw. rote Lösung, die beim Verdünnen violett wird.

Alizarinblau (B. A. S. F.) (Dioxyanthrachinonchinolin).

Das reine Alizarinblau bildet braune, kupferglänzende Krystallnadeln, welche bei 270° schmelzen und sich unter teilweiser Zersetzung sublimieren lassen. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in Alkohol, leicht in Amylalkohol und Eisessig. Es besitzt sowohl den Charakter einer schwachen Säure, als den einer schwachen Base. Alkalien lösen es, wenn ein Überschuß derselben vermieden wurde, mit blauer Farbe. Überschüssige Alkalilauge fällt daraus die Salze in Form von grünen Flocken. In starken Säuren löst es sich mit roter Farbe, die entstandenen Salze werden jedoch bereits durch Wasser zersetzt. Zinkstaub bewirkt in alkalischer Lösung die Bildung einer löslichen Küpe.

Das Alizarinblau bildet mit Natriumbisulfit eine wasserlösliche Verbindung und kommt jetzt ausschließlich in Form derselben zur Verwendung.

Diese Verbindung kommt unter dem Namen ***Alizarinblau S*** als braunes Krystallpulver in den Handel, welches in Wasser leicht mit rötlicher Farbe löslich ist.

Das Alizarinblau dient hauptsächlich zum Färben der mit Chrom gebeizten Wolle, auch in der Druckerei findet es Verwendung. Man benutzt für letztere Zwecke hauptsächlich die Bisulfitverbindung, das Alizarinblau S.

Man druckt diese Verbindung mit Chromacetat auf und erhält durch Dämpfen den betreffenden Metalllack, welcher sich auf der Faser fixiert. Die Nuance ist ein indigoähnliches Blau.

Darstellung. Das Alizarinblau entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von β-Nitroalizarin (oder β-Amidoalizarin und Nitrobenzol), Glyzerin und Schwefelsäure auf etwa 150°.

Alizaringrün S (Höchst) ist die Bisulfitverbindung des α-Alizarinchinolins und entsteht analog dem vorigen aus α-Amidoalizarin. Das Handelsprodukt ist entweder eine violettblaue Paste oder ein dunkelgefärbtes Pulver; es löst sich in Wasser mit violettroter Farbe, ist dagegen in Alkohol unlöslich. Natronlauge erzeugt eine rote Lösung. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine rote Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff in blaugrünen Flocken ausfällt. Gibt mit Chrom und namentlich mit Nickelbeizen grüne Lacke von bedeutender Echtheit.

Alizaringrün S in Teig (B. A. S. F.). Darstellung. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alizarinblau entsteht „Alizarinblaugrün"; erwärmt man das Reaktionsprodukt mit gewöhnlicher Schwefelsäure, so bildet sich ein Gemisch aus Tri- und Tetraoxyanthrachinonchinolin und deren Sulfosäuren. Im Handelsprodukt,

einer gelbbraunen Flüssigkeit, liegt die Bisulfitverbindung vor. Beim Erhitzen für sich oder noch besser mit Salzsäure zersetzt sich die Doppelverbindung unter Abscheidung des Alizaringrüns. Natronlauge gibt mit der Handelsware eine violette Lösung. Gibt mit Chrombeizen blaugrüne Lacke.

Alizaringrün SW in Teig und in Pulver wird speziell für Woll-Färberei und -Druckerei herausgegeben.

Ähnlich dargestellt wird

Alizarinindigoblau S (B. A. S. F.). Das Handelsprodukt ist die Natriumbisulfitverbindung von Alizarinindigoblau und bildet eine dunkle gelblichrote Flüssigkeit. Beim Kochen derselben scheidet sich Alizarinindigoblau aus. Mit Natronlauge entsteht eine blaue Lösung. Der Chromlack ist indigoblau. Für die Wollfärberei eignen sich besonders die Marken ***Alizarinindigoblau SW; S M W.***

Alizarinschwarz P (Höchst) ist Flavopurpurinchinolin und bildet sich, analog dem Alizarinblau, aus β-Nitroflavopurpurin. Das Handelsprodukt ist eine grünlichschwarze Paste, die in Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich ist. Mit Natronlauge entsteht eine schmutziggrüne Lösung. Der Farbstoff ist für Baumwolldruck und Wollfärberei bestimmt. Der Chromlack ist grau bis schwarz gefärbt.

Alizarinschwarz S (Höchst) ist die Bisulfitverbindung der P-Marke. Stellt eine braune Lösung dar, welche durch Zusatz von Natronlauge schwarzviolett wird. Salzsäure erzeugt eine schwarze Fällung. Ist für die Druckerei bestimmt.

Indanthren (Scholl, Berl. B. 1903, 3426) (B. A. S. F.) entsteht durch Erhitzen von β-Amidoanthrachinon mit Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat auf 250° (R. Bohn) und ist N-Dihydro-1, 2, 2', 1'-anthrachinonazin.

Besitzt schwachen Basencharakter und stellt den ersten echten Küpenfarbstoff der Anthracenreihe dar.

Er ist unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, am besten löst er sich in siedendem Chinolin.

Die Marke X ist in erster Linie für Färbereizwecke bestimmt und gibt mit Hydrosulfit und Natronlauge sofort eine blaue Lösung, eine Art Küpe, aus welcher Baumwolle den Farbstoff direkt aufnimmt, ohne daß ein Vergrünungsprozeß stattfindet.

Die Marke S, eine violettstichig braune Paste, ist das Reduktionsprodukt von X, enthält schweflige Säure, ist aber keine Bisulfitverbindung und soll in der Druckerei dienen (Zsch. f. F. u. Text.-Chem. 1902, 138).

Indanthren C (B. A. S. F.) ist eine Mischung von Dibrom- und Tribrom-Indanthren und bildet sich durch direkte Einwirkung von Brom

auf Indanthren. Die Färbungen sind sehr chlorecht und grünstichiger als diejenigen mit der Marke S. Ist für Druckzwecke nicht zu empfehlen. Das Handelsprodukt stellt eine graulichblaue Paste dar.

2. Naphthalinfarbstoffe.

Naphthazarin (Dioxynaphthochinon) wird durch Erhitzen von Dinitronaphthalin mit einer Schwefelsesquioxydlösung (Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure) dargestellt. Das Handelsprodukt, ***Alizarinschwarz S, S W, S R W, W R, Naphthazarin S, Alizarinblauschwarz R W,*** ist die Bisulfitverbindung des hierbei gebildeten Dioxynaphthochinons. Die Handelsware ist eine braune Paste (oder ein dunkelgefärbtes Pulver). Sie löst sich in kaltem Wasser nicht, dagegen in heißem mit brauner Farbe; in Alkohol ist sie mit gelbbrauner Farbe grüngelber Fluoreszenz und in Natronlauge mit schön blauer, in Salzsäure mit braunroter Farbe löslich. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine schmutziggelbgrüne Lösung, die beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure rot wird und beim Verdünnen einen schwarzen Niederschlag gibt. Der Chromlack ist schwarz gefärbt und zeichnet sich durch große Echtheit gegen Licht, Luft und Walke und Säuren aus.

Alizarindunkelgrün (B. A. S. F.) entsteht in der Naphthazarinschmelze in Gegenwart von Phenolen.

Echtschwarz B (B. A. S. F.).

Darstellung. $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphthalin wird mit einer wäßrigen Lösung von Schwefelnatrium behandelt. Das Handelsprodukt ist eine schwarzblaue, in Wasser und Alkohol unlösliche Paste, die beim Erwärmen mit Natronlauge eine violette Lösung liefert. Ungebeizte Baumwolle wird im alkalischen Bade echtschwarz gefärbt.

Echtschwarz B S (B. A. S. F.) ist das Einwirkungsprodukt von Alkalien auf Echtschwarz B. Kommt als blauschwarze Paste in den Handel, die sich in Wasser mit violettblauer Farbe auflöst. Aus der Lösung wird der Farbstoff durch Säuren gefällt. Der trockene Farbstoff ist in konz. Schwefelsäure mit schmutziggrüner, in Alkohol mit violettblauer Farbe löslich.

Baumwolle und Seide werden schon in der Kälte schwarz gefärbt.

3. Chinonoxime.

Dinitrosoresorcin (Dichinoyldioxim).

Das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin entstehende Dinitrosoresorcin besitzt die Eigenschaft, Eisenbeize mit dunkelgrüner Nuance anzufärben, und findet deshalb Verwendung im Kattun-

druck und in der Färberei. Es kommt unter dem Namen „Solidgrün o", „Chlorin", „Echtgrün" und anderen Bezeichnungen in Pastenform in den Handel.

Das Dinitrosoresorcin ist im reinen Zustande fast farblos und in Wasser wenig löslich, in Alkalien löst es sich mit schwach gelblicher Färbung. Mit Eisenvitriollösung erzeugt es einen tiefdunkelgrünen Niederschlag, namentlich bei Gegenwart von Natriumacetat. Derselbe wird von Salzsäure hellgelb gelöst. Man färbt die mit Eisenbeize behandelte Baumwolle oder Wolle in schwach essigsaurem Bade.

Gambin G, Y, Elsässergrün J ist das Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf β-Naphthol (β-Naphthochinonoxim) und gibt mit Eizenbeizen ebenfalls grüne Lacke. Es stellt eine olivengrüne Paste dar, die in Wasser wenig, in Alkalien mit gelber Farbe und grüngelber Fluoreszenz löslich ist. Diesem ähnlich sind ***Gambin R*** (α-Naphthochinonoxim); ***Gambin B*** oder ***Dioxin*** (aus 2,7 Dioxynaphthalin und salpetriger Säure).

Das Eisensalz des letzteren Farbstoffes liegt wahrscheinlich im ***Walkgrün S*** (Leonhardt) vor, welches Wolle ohne Beizen anfärbt.

Naphtholgrün B (Cassella) ist das Eisenoxydulnatronsalz der Nitroso-β-Naphtholmonosulfosäure. Das Handelsprodukt ist ein dunkelgrünes Pulver, das sich in Wasser mit hellgrüner Farbe löst. Salzsäure bewirkt keine Veränderung; Natronlauge färbt blaugrün. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung. Färbt Wolle in saurem Bade grün.

VII. Chinonimidfarbstoffe.

1. Indophenol.

Indophenol (Durand).

Dieser durch gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin und α-Naphthol dargestellte Farbstoff wird ausschließlich, der Indigküpe analog, in Form seiner alkalilöslichen Leukoverbindung auf der Faser appliziert. Letztere wird durch Oxydation an der Luft oder mit Hilfe eines Oxydationsmittels in den unlöslichen Farbstoff verwandelt.

Das Handelsprodukt bildet meist ein braunschillerndes Pulver, welches sich nicht in Wasser, ziemlich leicht mit blauer Farbe in Weingeist und Benzol löst.

Die alkoholische Lösung färbt sich durch Säuren rot. Ein Säureüberschuß zersetzt beim Erwärmen das Indophenol unter Entfärbung. Alkalien stellen die Farbe nicht wieder her, ein Verhalten, welches zur sicheren Erkennung des Körpers dient.

Ohne diese Säureempfindlichkeit würde der Farbstoff durch seine Licht- und Seifenechtheit dem Indigo eine bedeutende Konkurrenz machen.

Das Indophenol kommt außerdem in Form seiner Leukoverbindung als Paste in den Handel.

Indophenol findet in der Druckerei, wohl selten mehr in der Färberei, in Form einer mit Indigo gemischten Küpe Verwendung.

2. Thiazime.

Methylenblau. Das Chlorzinkdoppelsalz, welches den Hauptbestandteil des Handelsproduktes bildet, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen, kupferglänzenden Prismen. Es ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und wird daraus, namentlich bei Gegenwart von überschüssigem Chlorzink, durch Kochsalz abgeschieden.

Das Methylenblau besitzt in Lösung eine reine, grünstichigblaue Farbe. Verdünnte Säuren, sowie Ammoniak verändern dieselbe nicht. Natronlauge bewirkt in verdünntem Zustande eine blaue Fällung, bei Anwendung von konzentrierter Lauge ist diese schwach rötlichviolett gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelbgrüner, konzentrierte Salzsäure mit schwach blaugrüner Farbe. Zusatz von Wasser stellt das ursprüngliche Blau wieder her. Reduzierende Agentien, wie Schwefelammonium, Salzsäure und Zinkstaub, entfärben die blaue Lösung schnell. Die Farbe kehrt an der Luft langsam wieder zurück, augenblicklich, wenn man der sauren Lösung ein Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Kaliumbichromat) hinzufügt. Letzteres Verhalten gestattet, namentlich den Farbstoff auf dem Gewebe zu erkennen. Schwefelammonium erzeugt auf diesem sofort einen weißen Fleck, welcher nach dem Ansäuern sich sehr langsam von selbst, beim Betupfen mit Eisenchlorid augenblicklich wieder blau färbt.

Das Methylenblau ist ein sehr wertvoller Farbstoff, welcher namentlich in der Baumwollen-Färberei und -Druckerei eine wichtige Rolle spielt. Auf Wolle und Seide erzeugt es direkt schön grünlichblaue Töne. Mit Tannin gebeizte Baumwolle nimmt dadurch eine etwas matte indigoartige Nuance an, welche in der Färberei sehr beliebt ist.

Darstellung. Dimethylparaphenylendiamin wird bei Gegenwart von Dimethylanilin und unterschwefligsaurem Natron oxydiert.

L. Pelet und V. Garuti (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **31**, S. 1094 (1904)) bestimmen Methylenblau auf volumetrischem Wege durch Titration einer 1—2-prom. Lösung desselben mit einer gleich starken Lösung eines geeigneten sauren Farbstoffes von möglichst verschiedener Farbe. Der Endpunkt der Reaktion wird durch Tüpfeln ermittelt.

Krystallponceau liefert die besten Resultate. Doch können auch Karmin (Na-Salz), Pyraminorange und Baumwollbraun verwendet werden. Methylenblau vereinigt sich mit Krystallponceau im Verhältnis von 2 Mol. (Blau) zu 1 Mol. (Ponceau); mit Karmin im Verhältnis von 1 : 1 Mol. (Das Prinzip, welches dieser Methode zugrunde liegt, ist bereits früher von Ch. Rawson und Ed. Knecht (Ch.-Ztg. 1888, 857) für die Erreichung ähnlicher Ziele angewendet worden.)

Knecht (Journ. Soc. Dyers a. Color. 1905, **21**, 9) bestimmt Methylenblau durch Titration in Kohlensäureatmosphäre mit Titantrichlorid in salzsaurer Lösung bis zur Entfärbung und erhält ein scharfes Endresultat und genaue Zahlen.

Gegen Reagentien verhalten sich ähnlich:

Gentianin (Geigy) ist ein Gemisch von Methylenblau und Lauthschem Violett und färbt tanningebeizte Baumwolle blauviolett.

Äthylenblau (Oehler), ***Thioninblau*** (Höchst), ***Toluidinblau, Neumethylenblau W*** (Cassella).

Thiokarmin R (Cassella) ist das Natriumsalz der Diäthyldibenzylthionindisulfosäure. Der Farbstoff kommt als blaues Pulver oder als Paste in den Handel. Er löst sich in Wasser mit blauer Farbe; Salzsäure bewirkt keine Veränderung; Natronlauge macht die Lösung beim Erwärmen violett. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird. Tierische Fasern werden in saurem Bade indigoblau gefärbt, doch sind die Färbungen lichtempfindlich.

Indochromogen S (Sandoz) (Sulfoxyindophenolthiosulfosäure der Naphthalinreihe) ist ein dunkelblaues Pulver, das sich in Wasser mit rotvioletter Farbe löst. Salzsäure gibt eine gelbbraune Lösung; Natronlauge macht schmutzigviolett, beim Kochen unter Thiazinbildung blau. Lösung in konz. Schwefelsäure grüngelb, beim Verdünnen rotviolett.

Anwendung. Indochromogen S gibt auf Baumwolle, die mit alkalischem Türkischrotöl vorgeflatscht wurde, beim Drucken unter Zusatz von Chrombeizen oder gemischten Chrom-Calciumbeizen bei nachherigem Dämpfen sehr lebhafte blaue Chromlacke der Thiazinfarbstoffreihe, wie sie sich durch direkten Aufdruck der fertig gebildeten entsprechenden Thiazine sonst nicht erhalten lassen. Mit Indochromogen S und Chrom-Calciumacetat geflatschte Ware läßt sich auch gut mit Ferrocyankalium-chloratätze weiß, resp. bunt ätzen.

Indochromin T (Sandoz), ***Brillantalizarinblau*** (Bayer). (Beizenziehender Thiazinfarbstoff der Naphthalinreihe.)

Das Handelsprodukt bildet ein dunkles, bronzeglänzendes Pulver oder dann eine Paste aus bronzeglänzenden Nädelchen. In Wasser mit

reinblauer Farbe löslich, Salzsäure scheidet aus dieser Lösung einen blauvioletten Niederschlag ab. Natronlauge gibt im Überschuß einen blauen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbgrüne Lösung, aus der beim Verdünnen ein violetter Niederschlag gefällt wird.

Anwendung. Gibt auf Chrombeizen aus schwach essigsaurem Bade schön grünblaue Färbungen, von denen sich namentlich diejenigen auf Wollfaser durch eine sehr große Walk- und Lichtechtheit auszeichnen.

Wird auch im Baumwolldruck mit Chromacetat auf geöltem Stoff verwendet, gibt dabei aber weniger lebhafte Nuancen als Indochromogen S.

Methylengrün (Höchst) (Mononitromethylenblau?).

Darstellung. Methylenblau wird in saurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt.

Das Handelsprodukt ist ein dunkelbraunes Pulver, das in Wasser mit grünblauer Farbe löslich ist. Durch Salzsäure wird die Lösung grünstichiger; Natronlauge fällt violette Flocken. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird.

3. Oxazime und Oxazone.

Capriblau G N (Leonhardt) entsteht durch Behandlung von Nitrosodimethylanilin-Chlorhydrat mit Diäthyl-m-Amidokresol (Möhlau, Klimmer und Kahl, Zsch. f. F. u. Textil-Ch. 1902, 313). Das Handelsprodukt, grünglänzende Kryställchen, ist ein Chlorzinkdoppelsalz; es löst sich in Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe. Salzsäure macht die Lösung rot; Natronlauge erzeugt einen violetten Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser rot wird. Erzeugt auf Seide und tannierter Baumwolle ein sehr grünstichiges Blau. Ihm nahe verwandt sind ***Kresylblau B B*** und ***Kresylviolett B*** und ***B B*** der gleichen Firma.

Brillant-Kresylblau 2 B (Leonhardt). (Rev. Mat. Col. 1899, 56) entsteht aus Nitrosodimethyl-m-Amido-Kresol und Benzyl-m-Amidodimethyl-p-toluidin und ist in kaltem Wasser und Alkohol mit blauer Farbe löslich. Mit Salzsäure entsteht eine braungelbe, mit Natronlauge eine gelblichrote Färbung. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelblichgrüner Farbe; beim Verdünnen geht sie durch Braungelb in Blau über; eine Mischung von Zinnsalz und Salzsäure bewirkt sofortige Entfärbung.

Kann zum Färben von tannierter Baumwolle und von Seide benutzt werden und liefert sehr reine blaue Töne.

Meldolablau (Naphtholblau, Neublau, Echtblau).

Dieser von Meldola durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf β-Naphthol dargestellte Farbstoff hat besonders Anwendung in der Baumwollfärberei gefunden. Das Handelsprodukt (Chlorzinkdoppelsalz) bildet ein braunes, krystallinisches Pulver, dessen Staub die Schleimhäute in hohem Grade reizt. Es löst sich leicht mit blauvioletter Farbe in Wasser, mit grünlichblauer in konzentrierter Schwefelsäure.

Auf tannierter Baumwolle erzeugt es ein violettstichiges Graublau, welches ziemlich licht- und seifenecht, aber nicht alkaliecht ist.

Muscarin (Durand) entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf 2,7-Dioxynaphthalin.

Das Handelsprodukt ist ein braunviolettes Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, leicht dagegen in heißem Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen violettblauen Niederschlag; Natronlauge gibt eine bräunlichgelbe Lösung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaustichiggrüne Lösung, aus der durch Wasser violette Flocken gefällt werden. Tannierte Baumwolle wird blau gefärbt.

Nilblau A (B. A. S. F.).

Darstellung. Man läßt salzsaures Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol auf α-Naphthylamin einwirken.

Das Handelsprodukt ist ein bronzeglänzendes Pulver, das in warmem Wasser und in Alkohol nit blauer Farbe löslich ist. Aus der warmen Lösung wird durch Salzsäure das Chlorhydrat in Nädelchen ausgefällt. Verdünnte Natronlauge erzeugt in der wässerigen Lösung einen roten Niederschlag; schüttelt man mit Äther, so nimmt er eine orange Färbung an und zeigt grüne Fluoreszenz. Konz. Schwefelsäure gibt eine grüne Lösung, die beim Verdünnen grün und zuletzt blau wird.

Färbt tannierte Baumwolle und Seide blau.

Diesem ähnlich färben ***Nilblau 2 B*** (aus salzsaurem Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und Benzyl-α-Naphthylamin) und ***Nilblau R***.

Neumethylenblau G G (Cassella) wird hergestellt durch Einwirkung von Dimethylamin auf Meldolablau und darauffolgende Oxydation.

Ist ein graues Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst. Überschüssige Salzsäure färbt braun, Natronlauge erzeugt einen schwarzblauen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine braune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird.

Tannierte Baumwolle wird grünstichigblau gefärbt.

Ein analoger Farbstoff ist ***Metaminblau B***, der aus Meldolablau und Dimethyl-p-Phenylendiamin entsteht.

Fluoreszierendes Blau entsteht durch Bromieren des Resorufins. Das Handelsprodukt ist eine olivenbraune, kleine grüne Krystalle (Ammoniaksalz) enthaltende Flüssigkeit von 10 Proz. Farbstoffgehalt. Löst sich beim Kochen mit Wasser. Die Lösung besitzt violette Farbe und starke Fluoreszenz. Mit Salzsäure entsteht in derselben ein brauner Niederschlag; Natronlauge ist ohne Einwirkung. In konz. Schwefelsäure löst sich der trockne Farbstoff mit blauer Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder ausgefällt.

Färbt Seide und Wolle aus saurem Bade in graublauen Tönen mit rotbrauner Fluoreszenz.

Alizaringrün G (Dahl).

Darstellung. Man läßt β-Naphthochinonsulfosäure in alkalischer Lösung auf 1 Amido- 2 Naphthol- 6 Sulfosäure einwirken.

Die Handelsware ist ein braunschwarzes, in heißem Wasser mit grüner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure macht die Lösung rot und gibt einen roten Niederschlag. Natronlauge erzeugt ebenfalls einen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaugrüne Lösung, die beim Verdünnen einen roten Niederschlag gibt.

Färbt mit Chrombeizen grün.

Alizaringrün B leitet sich von der 2 Amido- 1 Naphthol- 4 Sulfosäure ab.

Gallocyanin (Solidviolett).

Dieser Farbstoff entsteht durch Einwirkung von salzs. Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure.

Er kommt für den Kattundruck und in der Wollfärberei zur Verwendung und wird in Form seines Chromlacks auf der Faser fixiert.

Das Gallocyanin kommt als Pulver oder in Teigform in den Handel. Es ist wenig löslich in Wasser und Weingeist nnd besitzt sowohl die Eigenschaften einer schwachen Base, als die einer Säure. Verdünnte Salzsäure löst es schwierig mit rötlicher, freie und kohlensaure Alkalien leicht mit violetter Farbe. Essigsäure scheidet es aus dieser Lösung ab. Dnrch konz. Schwefelsäure wird es blau gelöst. Das Gallocyanin erzeugt auf Chromoxydbeize ein schönes blaustichiges, sehr beständiges Violett.

Gallocyanin B S ist die Bisulfitverbindung des Gallocyanins.

Brillant-Gallocyanin (Durand) gibt lebhaftere und blaustichigere Färbungen und ist leichter löslich.

Gallocyanin S (Durand) scheint eine Gallocyaninsulfosäare zu sein.

Prune (Sandoz). Darstellung. Man läßt Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf Gallussäuremethylester einwirken.

Das Handelsprodukt ist ein dunkelbraunes Pulver oder bildet eine Paste. Zum Unterschied von Gallocyanin ist der Farbstoff in Wasser

leicht löslich. Durch Salzsäure wird die Lösung rot; Natronlauge erzeugt zuerst einen Niederschlag, gibt aber schließlich eine violette Lösung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser rot wird. Färbt chromgebeizte Wolle und Baumwolle blauviolett und kann auf Baumwolle auch mit Tannin fixiert werden.

Delphinblau (Sandoz) entsteht durch Sulfieren des durch Behandeln von Gallocyanin mit Anilin gebildeten Anilids.

Im Handel findet sich der Farbstoff als dunkler Teig (freie Sulfosäure) oder als braunes Pulver (Ammoniaksalz). Letzteres löst sich in Wasser, ersteres in Ammoniak oder verdünnter Natronlauge mit violettblauer Farbe. Salzsäure färbt fuchsinrot und erzeugt eine dunkle, flockige Ausscheidung. Durch Natronlauge wird ein schmutzigvioletter, in Wasser löslicher Niederschlag erzeugt. Konz. Schwefelsäure gibt eine rotviolette Lösung, die beim Verdünnen unter Abscheidung blauer Flocken eine rote Farbe annimmt.

Färbt Wolle aus saurem Bad. Wird aber meistens mit Chrombeizen fixiert und liefert dann grünstichigblaue Lacke.

Gallaminblau (Geigy) bildet sich durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf Gallaminsäure.

Das Handelsprodukt stellt eine grüngraue Paste dar, die in kochendem Wasser nur wenig mit grünblauer Farbe löslich ist. Salzsäure löst mit roter, Natronlauge mit violetter Farbe. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rote Lösung, die in dünner Schicht grün erscheint; beim Verdünnen mit Wasser bleibt sie rot.

Chromgebeizte Wolle wird blauviolett (ähnlich wie mit Gallocyanin) angefärbt.

Coreïn R R (Durand), ***Cölestinblau B*** (Bayer). Darstellung. Man läßt salzsaures Diäthylamidoazobenzol oder salzsaures Nitrosodiäthylanilin auf Gallamid einwirken.

Stellt ein grünschwarzes, in Wasser mit violettblauer Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure macht die Lösung rot. Natronlauge gibt eine blauviolette Lösung. Konz. Schwefelsäure bildet eine blaue Lösung, die beim Verdünnen rot wird. Gibt mit Chrombeizen rotstichigblau gefärbte Lacke.

Coreïn A R entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Coreïn und Überführen des entstandenen Einwirkungsproduktes in eine Sulfosäure. Ähnliche Produkte (Gallanilidderivate) liegen im ***Gallanilindigo P*** und ***Gallanilindigo P S*** vor.

Phenocyanin (Durand). (Z. f. F. u. Textil-Ch. 1902, 165). Blidet sich durch Einwirkung von Resorcin auf Äthylgallocyanin und ist ein gelbgrüner, in Wasser und Alkohol unlöslicher Teig, der sich jedoch in Alkalien mit brauner Farbe auflöst.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braune Lösung, die allmählich blau wird. Wird namentlich zum Druck empfohlen.

Gallazin A (Durand). Bildet sich durch Behandeln von Gallocyanin mit β-Naphtholsulfosäure S und darauf folgende Oxydation.

Das Handelsprodukt bildet eine braune Paste, die in Wasser und Alkohol beinahe unlöslich ist. Natronlauge löst sie mit violetter Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildet sich eine blaue Lösung.

Chromgebeizte Wolle wird blau gefärbt.

Gallanilgrün (Durand). Zur Darstellung dieses Farbstoffes wird das Einwirkungsprodukt von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallanilid mit Anilin behandelt, dann sulfiert und nitriert.

Das Handelsprodukt ist eine braune Paste oder ein bronzeglänzendes Pulver, das in Wasser mit blaustichiggrüner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen blauen Niederschlag; Natronlauge zieht die Farbe nach rot hin und erzeugt schließlich einen Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine rote Lösung, die beim Verdünnen durch Bildung eines Niederschlages getrübt wird. Chromgebeizte Wolle wird grün gefärbt.

Indalizarin R, 2 R, J, J R Durand, Huguenin & Co. (Rev. Mat. Col. 1899, 250.) (R und 2 R sind grüngraue Pasten; J ist eine grünliche Flüssigkeit; J R eine grünliche Paste). Sind Bisulfitverbindungen von Leukokörpern. Werden mit Chrombeizen z. B. Chromacetat oder Chrombisulfit fixiert. In kaustischer Soda- und in Natriumacetatlösung sind die Farbstoffe löslich; die Lösungen färben sich beim Stehen an der Luft schnell blau. In Schwefelsäure mit blaßbrauner (R), violettbrauner (2 R), rötlichbrauner (J) und violettbrauner (J R) Farbe löslich; durch Zusatz von MnO_2 wird die Farbe violett (R) oder blauviolett (2 R, J und J R). Schwefelsäure und nachheriger Zusatz von Wasser macht bei allen vier Marken violett.

Indalizaringrün (Nitroderivat von Indalizarin?).

VIII. Azinfarbstoffe.

1. Eurhodine.

Durch gemeinsame Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin und m-Phenylen- bezw. m-Tuluylendiamin entstehen ***Neutralviolett*** und ***Neutralrot*** (Casella), Farbstoffe, welche tannierte Baumwolle rotbraun und violett anfärben. Sie stellen schwarzgrüne Pulver dar, die sich in Wasser mit violettroter Farbe lösen. Mit Salzsäure wird die Farbe ins Blaue gezogen; Natronlauge erzeugt Niederschläge. Mit konzentrierter Schwefelsäure bilden sich grüne Lösungen, die beim Verdünnen mit Wasser rot werden.

2. Safranine.

Safranin (Safranin T; G 000; G extra u. s. w.). Das Safranin enthält eine starke Base, deren Salze schön rote Farbstoffe darstellen. Das übliche Handelsprodukt ist das Chlorhydrat. Es bildet in reinem Zustande metallisch schimmernde braune Krystallnadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem, noch leichter in Alkohol löslich sind. Die Farbe der konzentrierten Lösungen ist gelbrot, die der verdünnten rosenrot. Die alkoholische Lösung zeigt starke gelbbraune Fluoreszenz, welche Eigenschaft der wässerigen Lösung abgeht.

Das Safranin ist einer der wenigen Farbstoffe, deren Base in Wasser löslich ist und deren Salze durch Alkalien nicht zersetzt werden. Eine wässerige Lösung von salzsaurem Safranin wird deshalb durch verdünnte Natron- oder Kalilauge nicht gefällt; konzentrierte Alkalilaugen scheiden dagegen das unveränderte Chlorhydrat ab. Das Safranin zeigt sehr bemerkenswerte Farbenveränderungen bei Einwirkung konzentrierter Säuren.

Konzentrierte Salzsäure färbt es prachtvoll blau, konzentrierte Schwefelsäure dagegen grün. Letztere Färbung geht durch allmähliches Verdünnen mit Wasser durch Blau und Violett wieder in Rot über. Durch Kochen mit Zinkstaub wird es in eine leicht an der Luft oxydierbare Küpe übergeführt.

Das Handelsprodukt bildet gewöhnlich ein braunes Pulver.

Im allgemeinen zeigt das Safranin eine Nuance, welche zwischen der des Fuchsins und des Eosins in der Mitte steht. Es wird zu Rosatönen meistens auf Baumwolle, öfters auch, mit gelben Farbstoffen gemischt, zur Herstellung von Ponceau benutzt.

Es färbt im neutralen Bade auf Wolle und Seide direkt. Ungebeizte Baumwolle fixiert es ebenfalls, jedoch nicht in genügender Menge. Man beizt dieselbe deshalb mit Tannin-Brechweinstein. Leider zeichnet sich das Safranin unvorteilhaft durch geringe Lichtbeständigkeit aus.

Darstellung. Amidoazotoluol wird reduziert z. B. mittels Eisenfeile und Salzsäure. Es spaltet sich das Amidoazotoluol dabei in p-Toluylendiamin und o-Toluidin, die in Form ihrer Chlorhydrate und gemischt mit noch einem Molekül salzsaurem Anilin (oder Toluidin) einer Oxydation durch Natriumbichromat oder Braunstein unterworfen werden.

Dem Safranin ähnliche Farbstoffe, aber mit viel beschränkter Anwendung, sind:

Fuchsia, Clematin, Giroflé, Tanninheliotrop, Amethystviolett. Irisviolett.

Seidengrau (Höchst) entsteht aus as-Dimethyl- oder Diäthyl-

phenosafranin und Formaldehyd und nachfolgender Oxydation. Färbt Seide in gebrochenem Bastseifenbade wasserecht grau.

Aus den Safraninen sind durch Diazotieren und Kombinieren mit β-Naphthol u. s. w. einige wertvolle Azofarbstoffe dargestellt worden. Zum Beispiel:

Indoin R (Badische), ist eine dunkelgefärbte Paste oder ein Pulver und löst sich in Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe. Salzsäure gibt einen blauen, Natronlauge einen dunkelvioletten Niederschlag. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine schwarzbraune Lösung, aus welcher der Farbstoff durch Wasser gefällt wird.

Tannierte Baumwolle wird in indigoähnlichen, sehr echten Tönen angefärbt.

Ähnliche Produkte sind ***Naphthindon B B*** (Cassella), ***Diazinblau B B, Diazinschwarz, Diazingrün*** (Kalle), ***Brillantdiazinblau*** (s. auch Janusfarben S. 1010).

Mauvein. Das freie Mauveïn stellt ein in Wasser unlösliches, mit blauvioletter Farbe in Alkohol lösliches Pulver dar. Es ist eine sehr starke Base, welche aus Ammoniumsalzen Ammoniak ausscheidet und sich mit Kohlensäure zu verbinden imstande ist. Die Lösung der Salze zeigt eine purpurrote, ungefähr der des Kaliumpermanganats ähnliche Nuance. Die meisten sind gut krystallisierbar, in heißem Wasser leicht, in kaltem schwieriger löslich. Das Mauveïn und seine Salze lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Violett übergeht. Konz. Salzsäure färbt es blau. Auf Wolle und Seide erzeugt es eine zwischen Violett und Bordeaux stehende Nuance. Das Mauveïn findet noch zum Drucken der englischen Briefmarken, sowie zum Weißfärben von Seide eine beschränkte Verwendung.

Darstellung. Anilin (mit Toluidin gemischt?) wird in Form seiner Salze mit einer neutralen Lösung von Kaliumbichromat oder einem anderen Oxydationsmittel gemischt.

Ein dem Mauveïn ähnlicher Farbstoff ist ***Rosolan*** (Höchst), welches durch gemeinschaftliche Oxydation von p-Amidodiphenylamin, o-Toluidin und Anilin hergestellt wird.

Indazin (Cassella).

Darstellung. Man läßt salzsaures Nitrosodimethylanilin auf Diphenyl-m-phenylendiamin einwirken.

Das Handelsprodukt ist ein in Wasser und Alkohol leicht mit blauer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure ist ohne Einwirkung; mit Natronlauge entsteht ein blauer Niederschlag. Konz. Schwefelsäure gibt eine dunkelgrüne Lösung, die beim Verdünnen blau wird. Tannierte Baumwolle wird indigoblau gefärbt.

Aus Di-o-tolyl-m-phenylendiamin entsteht ein analoger Farbstoff, das ***Metaphenylenblau B*** (Cassella). ***Brillantrosindulinrot B*** und ***B D*** (Bayer) sind Farbstoffe, welche durch Einwirkung von p-Nitrosomonomethyl-o-toluidin auf p-monosubstituierte Toluylendiamine entstehen.

Magdalarot (Naphthalinrosa).

Das Naphthalinrosa ist das Safranin der Naphthalinreihe. Wie bei diesem werden seine Salze durch ätzende Alkalien nicht zerlegt. Es bildet bei der Reduktion ebenfalls eine sich an der Luft sofort wieder färbende Küpe. Konz. Schwefelsäure löst es mit grünlichschwarzer Farbe. Das Chlorhydrat, welches den eigentlichen Farbstoff bildet, stellt feine braune Nadeln dar, welche sich schwierig in Wasser, leicht in Spiritus lösen. Es erzeugt auf Seide, namentlich bei sehr schwacher Färbung, einen schön fluoreszierenden Rosaton und findet in der Seidenfärberei eine beschränkte Anwendung.

Darstellung. Das Naphthalinrosa läßt sich durch Erhitzen von Amidoazonaphthalin mit salzsaurem Naphthylamin und unter Zusatz von Eisessig darstellen.

Walkblau (Kalle).

Darstellung. Benzol-azo-α-naphthylamin wird mit salzsaurem α-Naphthylamin und Anilin verschmolzen und der gereinigte Farbstoff sulfiert.

Ist ein bronzefarbenes Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen blauen Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung dunkler. Konz. Schwefelsäure gibt eine blaugrüne Lösung, die beim Verdünnen blau wird. Färbt chromierte Wolle blau.

Baslerblau R (Durand).

Darstellung. Man läßt salzsaures Nitrosodimethylamin auf 2,7 Ditolylnaphthylendiamin einwirken.

Ist ein braunes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen blauen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine schmutziggrüne Lösung, aus der durch Wasser ein blauer Niederschlag präzipitiert wird. Färbt tannierte Baumwolle blau.

Eine Sulfosäure dieses Farbstoffes kommt als ***Baslerblau S*** in den Handel.

Hierher gehören weiter ***Azogrün T*** (Leonhardt), ***Neutralgrau*** (Aktiengesellsch. Berlin), ***Naphthazinblau*** (Dahl, Höchst), ***Äthylblau*** (Höchst).

3. Aposafranine.

Indulinscharlach (Badische).

Darstellung. Azoderivate des Monoäthyl-p-toluidins werden mit salzsaurem α-Naphthylamin verschmolzen.

Das Handelsprodukt ist ein rotes Pulver, welches in Wasser mit roter Farbe löslich ist. Salzsäure ist ohne Einfluß; Natronlauge gibt einen violetten Niederschlag. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine rote Lösung, die beim Verdünnen grün, dann rot wird.

Färbt tanningebeizte Baumwolle scharlachrot.

Azokarmin G (Badische). Wird erhalten durch Sulfieren des Phenylrosindulins. Die Handelsware stellt eine rote, glänzende Paste dar, die in Wasser schwer mit blaustichigroter Farbe löslich ist. Natronlauge ist ohne Änderung; Salzsäure erzeugt einen roten Niederschlag. Konz. Schwefelsäure bildet eine grüne Lösung, aus der durch Wasser ein roter Niederschlag präzipitiert wird. Wird als Ersatz der Orseille empfohlen; egalisiert vorzüglich und färbt auf Wolle ein blaustichiges Rot. Sulfosäuren des Phenylrosindulins, bezw. Rosindons liegen ferner vor in folgenden Farbstoffen: ***Azokarmin B, Rosindulin 2 B, Rosindulin 2 G*** (Kalle).

Diphenylblau B und ***R*** (Berliner A. f. A.) (Rev. Gén. Mat. Col. 1899, 284) sind zum Drucken und Färben von Baumwolle bestimmt. Die Fixation geschieht mit Tannin. Man erhält sehr reine und sehr waschechte Färbungen.

4. Induline.

Induline. Durch Einwirkung von Anilin auf Azo- und Nitroverbindungen, namentlich auf Amidoazobenzol, Azobenzol, Azoxy- und Nitrobenzol entsteht eine Anzahl von grauen und graublauen Farbstoffen, welche eine gewisse Bedeutung in der Farbenindustrie erlangt haben. Die Farbstoffe sind basischer Natur, bilden jedoch mit Säuren Salze, welche in Wasser nicht oder doch nur sehr schwierig löslich sind. Für die meisten Zwecke werden sie deshalb durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt.

Die Farbstoffe zeigen folgende Reaktionen: In Wasser sind die nicht sulfonierten Körper fast unlöslich, Spiritus löst sie ziemlich reichlich. Die Farbe der Lösung ist ein mehr oder minder rotstichiges Graublau. Alkalien färben die Lösung rotviolett. Konz. Schwefelsäure löst sie mit grünlichblauer Farbe; Wasser scheidet daraus, wenn Erhitzung vermieden war, das schwerlösliche Sulfat aus. Die Sulfosäuren sind als solche in Wasser ziemlich schwer löslich. Alkalien lösen sie mit der rotvioletten Färbung der freien Base. Beim An-

säuern mit Salzsäure wird aus konzentrierten Lösungen die Sulfosäure gefällt.

Die Sulfosäuren der Induline sind sehr geschätzte Wollfarbstoffe. Sie färben sich unter Zusatz von Alaun oder Schwefelsäure und Glaubersalz. Die Nuance ist ein dem Indigo ähnliches Graublau.

Spritlösliche Induline fixieren sich auf der mit Tannin gebeizten Baumwolle und finden in der Kattundruckerei eine ziemlich starke Verwendung.

Man fixiert dieselben durch das sogenannte Acetinverfahren. Die sehr fein verteilten Spritinduline werden mit Monacetin oder Diacetin (den Essigsäureäthern des Glyzerins) und Tannin aufgedruckt.

Die Acetine lösen beim Dämpfen das Indulin auf, werden aber schließlich in Essigsäure und Glyzerin gespalten, wovon erstere entweicht. Gleichzeitig geht das gelöste Indulin mit dem Tannin die Lackbildung ein und wird auf der Faser fixiert.

Unter dem Namen „Nigrosin" kommen Produkte in den Handel, welche durch Einwirkung von Nitrobenzol und Nitrophenol auf Anilin dargestellt werden. Sie kommen als Sulfosäuren zur Verwendung und erzeugen auf Wolle den Indulinen ähnliche, aber weniger reine Nuancen.

Vielleicht sind die Nigrosine nichts anderes als unreine Induline.

Paraphenylenblau (Dahl). Dieser Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Paraphenylendiamin auf Amidoazobenzol, Azophenin, Azobenzol, wie überhaupt auf Körper, welche bei ähnlicher Behandlung mit Anilin Induline liefern.

Das Paraphenylenblau ist, nach dieser Bildung zu urteilen, ein Amidoderivat des Indulins, und dieser Voraussetzung entsprechen auch seine Eigenschaften. Es besitzt einen stärkeren Basencharakter, seine Salze sind beständig und in Wasser löslich. Natronlauge erzeugt in der wäßrigen Lösung einen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung. Es findet hauptsächlich in der Baumwollfärberei und -druckerei Verwendung und erzeugt auf Tanninbeize ein sehr dunkles, schwärzliches Blau.

Toluylenblau B (Oehler) bildet sich bei der Einwirkung von p-Phenylendiamin auf ein Spritindulin. Das Handelsprodukt ist mit indigoblauer Farbe in Wasser löslich und färbt tannierte Baumwolle indigoblau. Überschüssige Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung einen Niederschlag, desgleichen Natronlauge. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung. Ein ähnliches Verhalten gegen Reagentien zeigt Parablau (Nötzel), ein Farbstoff, der beim Erhitzen von Spritblau mit p-Phenylendiamin entsteht.

5. Chinoxalinfarbstoffe.

Flavindulin wird bei der Einwirkung von Phenanthrenchinon auf o-Amidodiphenylamin erhalten und ist in Wasser mit gelber Farbe löslich. Natronlauge erzeugt in der wäßrigen Lösung einen gelben Niederschlag; Salzsäure ist ohne Einwirkung; mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rote Lösung, die beim Verdünnen gelb wird. Färbt tannierte Baumwolle gelb.

IX. Chinolinfarbstoffe.

Cyanin, Chinolinrot und ***Flavanilin*** haben in der Textilindustrie keine dauernde Anwendung. Von Bedeutung sind das ***Chinolingelb*** spritlöslich (erhalten durch Erhitzen von Chinaldin mit Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink) und namentlich dessen Sulfosäure, welche als Natriumsalz im ***Chinolingelb S*** enthalten ist. Dieser Farbstoff löst sich in Wasser mit gelber Farbe und färbt auf Wolle und Seide aus saurem Bade ein sehr lebhaftes und grünstichiges Gelb. Salzsäure macht die Lösung etwas heller, Natronlauge dunkler. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangerote Lösung, die beim Verdünnen gelb wird.

X. Akridinfarbstoffe.

Aus Metadiaminen oder unsymmetrisch alkylierten Metadiaminen und Formaldehyd entstehen Tetraamidodiphenylmethan, bezw. Derivate desselben, die unter Ammoniakabspaltung in Hydroakridine übergehen. Durch Oxydation der letzteren bilden sich die entsprechenden Akridine, von denen mehrere als brauchbare gelbe und orange Farbstoffe in den Handel gelangen.

Akridingelb (Leonhardt; aus m-Toluylendiamin und Formaldehyd etc.) färbt tannierte Baumwolle und Seide gelb; die Seidenfärbungen zeigen grüne Fluoreszenz. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wäßrigen, fluoreszierenden Lösung einen gelben Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung, die sich beim Verdünnen mit Wasser trübt.

Akridinorange (aus Dimethyl-m-Phenylendiamin und Formaldehyd) löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe und starker Fluoreszenz. Salzsäure macht die Lösung rot; Natronlauge erzeugt einen gelben Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine wenig gefärbte, fluoreszierende Lösung, die beim Verdünnen zuerst rot, dann orangefarbig wird.

Seide und tannierte Baumwolle werden orange gefärbt. Die Seidenfärbungen fluoreszieren.

Wendet man zur Kondensation mit m-Diaminen Benzaldehyd statt Formaldehyd an, so entstehen die entsprechenden Derivate des Phenylakridins. Auch von diesen werden mehrere als Farbstoffe verwendet.

Benzoflavin (Oehler; aus Benzaldehyd und Metatoluylendiamin färbt tannierte Baumwolle, Seide und Wolle gelb und verhält sich Reagentien gegenüber ähnlich dem Akridingelb.

Akridinorange R extra (Leonhardt; aus Benzaldehyd und Dimethyl-m-Phenylendiamin) gleicht in seinem Verhalten dem gewöhnlichen Akridinorange. Ein hierher gehöriger Farbstoff ist wahrscheinlich auch das ***Homophosphin G*** (Leonhardt), welches gelber und klarer färbt als die vorige Marke.

Phosphin (Chrysanilin, Lederbraun etc.).

Bildet im reinen Zustande ein hellgelbes, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht lösliches Pulver. Es ist eine ausgesprochene Base und bildet meistens leicht lösliche, gut krystallisierende Salze, welche sehr schöne gelbe Farbstoffe darstellen.

Das am schwersten lösliche, krystallisationsfähigste Salz ist das Nitrat. Das Chrysanilin gehört in die Reihe der Akridinfarbstoffe; sein einfachster Repräsentant $C_{19}H_{15}N_3$ ist ein unsymmetrisches Diamidophenylakridin. Wie alle diese Körper zeigt es eine große Beständigkeit gegen chemische Reagentien. Die Base läßt sich unter anderem teilweise unzersetzt destillieren. In konz. Salpetersäure löst sie sich, ohne Veränderung zu erleiden. Bei längerem Stehen scheidet sich aus dieser Lösung das Nitrat in schönen Krystallen ab.

Das Phosphin des Handels ist stets mehr oder weniger reines Chrysanilinnitrat. Es enthält wohl meistens die beiden oben erwähnten Homologen. Dasselbe ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich. Versetzt man diese Lösung mit dem gleichem Volumen konz. Salpetersäure, so erhält man nach dem Erkalten das Salz in Form eines Konglomerats von feinen gelben Krystallnadeln. Mineralsäuren verändern die Farbe der Chrysanilinlösung nicht. Konz. Schwefelsäure löst dasselbe mit gelber Farbe, rauchende verwandelt es teilweise in eine Sulfosäure. Eine Chrysanilinlösung wird durch Zinkstaub entfärbt, die Färbung kehrt jedoch an der Luft sehr schnell wieder zurück. Das Chrysanilin ist ein schöner gelber Farbstoff, dessen Nuance etwas ins Rötliche hinüberspielt.

Das Chrysanilin färbt sich im neutralen Bade direkt auf Wolle und Seide, außerdem auf mit Tannin gefärbter Baumwolle. Durch das Chrysoidin, das Auramin und andere gelbe basische Farbstoffe hat es seine frühere Bedeutung zum großen Teil verloren.

Darstellung. Das Chrysanilin bildet sich bei der Darstellung des Rosanilins mit Arsensäure oder Nitrobenzol als Nebenprodukt. Es

wird aus den Mutterlaugen des Fuchsins durch umständliche partielle Fällung abgeschieden und schließlich durch Krystallisation aus konz. Salpetersäure gereinigt.

Ledergelb. Unter dieser Bezeichnung kommt ein gelber Farbstoff in den Handel, welcher aus den bei der Fabrikation des Fuchsins abfallenden Mutterlaugen als Nebenprodukt gewonnen wird. Das Ledergelb ist ein sehr unreines Produkt, welches Chrysanilin und nebenbei wahrscheinlich noch andere gelbe Farbstoffe enthält.

Es findet in der Lederfärberei Anwendung.

Grenadin (Grenade, Cerise). Unter diesem Namen finden sich Farbstoffe im Handel, welche bei der Fabrikation des Rosanilins als Nebenprodukte abfallen. Dieselben enthalten meist noch viel Rosanilin, außerdem aber Chrysanilin und violette Farbstoffe (Mauvanilin?). Derartige Produkte zeigen in der Art und Weise zu färben den Charakter der Rosanilinfarbstoffe. Ihre Nuance ist wenig rein, meist etwas ins Gelbliche spielend. Sie werden besonders in der Lederfärberei angewandt und dienen außerdem zur Herstellung von Misch- und Modefarben.

Rheonin A und N (Badische). Rheonin wird erhalten durch Erhitzen des aus Michlerschem Keton und salzsaurem m-Phenylendiamin entstehenden m-Amidophenylauramins. Der Farbstoff ist in Wasser mit brauner Farbe löslich; die Lösung fluoresziert und färbt tannierte Baumwolle und Leder gelblichbraun. Salzsäure macht die wäßrige Lösung rötlich; Natronlauge gibt einen braunen Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine braune, fluoreszierende Lösung.

XI. Oxyketonfarbstoffe.

Gallacetophenon, Alizaringelb C (B. A. S. F.) entsteht bei der Einwirkung von Eisessig auf Pyrogallol in Gegenwart von Chlorzink. Bildet perlmutterglänzende Blättchen (Schmp. 168°) oder eine gelbliche Paste, die in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Alizaringelb C löst sich in Natronlauge mit brauner, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Erzeugt auf Tonerdebeizen ein hübsches und sehr beständiges Gelb.

In den Reaktionen ähnlich ist ***Alizaringelb A,*** welches aus Benzoësäure und Pyrogallol entsteht und als Handelsprodukt eine gelblichgraue Paste bildet, die tonerdegebeizte Baumwolle goldgelb färbt.

Diesen Farbstoffen steht seinen Eigenschaften nach nahe das

Galloflavin (B. A. S. F.).

Der Farbstoff entsteht durch Oxydation einer alkalischen Gallussäurelösung mit Hilfe des Luftsauerstoffs. Das Handelsprodukt bildet

eine Paste. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalilauge. Konz. Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe.

Das Galloflavin fixiert sich nach Art der Anthracenfarben auf metallischen Beizen. Es erzeugt auf Tonerde, namentlich aber auf Zinnoxydbeize ein schönes Gelb. Der Eisenlack ist grün gefärbt.

Wahrscheinlich gehört in diese Klasse auch das ***Resoflavin in Teig*** (B. A. S. F.) (Rev. Mat. Color. 1899, 125); es ist eine hellgelbe, ziemlich leichtflüssige Paste, die sich selbst in heißem Wasser schwer auflöst. Salzsäure und Schwefelsäure sind ohne Einwirkung; durch Natronlauge wird die Paste orangebraun gefärbt.

Färbt chromgebeizte Wolle in rötlichgelben Tönen, die licht- und walkecht sind.

XII. Indigofarbstoffe.

Die sogenannte Propiolsäure (o-Nitrophenylpropiolsäure), welche bald nach ihrer Entdeckung, wenn auch nicht in großem Umfange, in den Druckereien gebraucht wurde, ist durch zwei andere Erzeugnisse verdrängt worden, die billiger herzustellen sind und bei der Fixation nicht die gleichen Unannehmlichkeiten zeigen.

Indigosalz (Kalle) ist die Natriumbisulfitverbindung des o-Nitrophenyl-β-Milchsäuremethyl-Ketons und kam in Form einer weißen Paste in den Handel. Indigosalz ist in Wasser von 38—45° löslich; bei höherer Temperatur trübt sich die Lösung unter Abscheidung des Ketons, das sich beim Abkühlen wieder auflöst. Durch Behandeln mit Alkali entsteht Indigo. Der geringen Haltbarkeit wegen wird jetzt nicht mehr die Bisulfitverbindung, sondern das Keton selbst unter der Bezeichnung Indigosalz T in den Handel gebracht. Die lösliche Bisulfitverbindung stellt sich der Konsument selbst dar.

Indophor (B. A. S. F.) entsteht durch Erhitzen der Phenylglycin-o-karbonsäure mit kaustischem Alkali und ist Indoxylsäure. Stellt ein grünlichgraues Pulver dar; zerfällt in Gegenwart von Wasser, namentlich beim Erwärmen, in Kohlensäure und Indoxyl. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich beim Schütteln mit Luft Indigo ab.

Die Prüfung dieser Erzeugnisse geschieht durch Vornahme von Druckproben oder durch Überführen einer gewogenen Menge in Indigo.

Indigorein (B. A. S. F.), in Teig 20 Proz., in Teig S; in Pulver. Unter der Bezeichnung „Indigorein“ kommt seit 1897 in Form von Pulver und Teig synthetischer Indigo in den Handel, der nach dem Heumannschen Verfahren aus Phenylglycinkarbonsäure hergestellt wird. Das pulverförmige Produkt besteht aus beinahe reinem Indigotin, enthält etwas Feuchtigkeit und ganz geringe Mengen an Aschenbestandteilen. Auch von anderer Seite wird synthetischer Indigo fabriziert.

Indigo M L B, Teig 20 Proz. (Höchst).
- - ***R,*** Teig 20 Proz.
- - in Pulver.
- - ***G,*** in Pulver.
- - Küpe L 20 Proz.

Indigo T R G (Geigy).

Indigopur 93/94 Proz. (Soc. Chim. des Usines du Rhône).

Die Untersuchung geschieht wie die des natürlichen Indigos (s. unten).

XIII. Schwefelfarbstoffe (Sulfinfarben).

Unter der Bezeichnung ***„Cachou de Laval"*** wird in der Färberei ein Produkt gebraucht, das zuerst von Croissant und Bretonnière durch Schmelzen von Sägemehl, Kleie und dergl. mit Schwefelnatrium erhalten wurde und das die bemerkenswerte Eigenschaft zeigt, die Baumwolle im alkalischen Bade direkt zu färben und sich dann auf der Faser durch Metallsalze nuancieren zu lassen.

In den letzten Jahren sind durch Vidal u. a. unter Benutzung von einfachen Benzol- und Naphthalinderivaten, von Diphenylaminabkömmlingen, von Anthrachinonderivaten etc. neue schwefelhaltige Farbstoffe dargestellt worden, die teilweise bereits große Bedeutung erlangt haben und von denen die wichtigeren nachstehend aufgeführt werden.

Cachou de Laval ist in Wasser löslich, besitzt einen unangenehmen Geruch und färbt Baumwolle braun. ***Cachou de Laval S*** entsteht durch Behandeln des vorigen mit Alkalisulfiten und ist speziell für Druckzwecke bestimmt.

Sulfinbraun (Lepetit, Dollfus u. Gansser).

Noir Vidal (Fabr. de Prod. chim. St. Denis).

Darstellung. Paramidophenol (oder Paraphenylendiamin) wird mit Schwefelnatrium geschmolzen. Noir Vidal löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Man färbt Baumwolle unter Zusatz von Soda und Kochsalz, fixiert in einem Bade von Bichromat und Schwefelsäure und erhält dadurch blaugraue bis schwarze Töne, die sehr echt sind. ***Noir Vidal S*** entsteht aus Noir Vidal und Alkalisulfit.

Von der gleichen Firma werden auch Autogenschwarz und Autogengrau hergestellt.

In gleichem Verhältnis wie Noir Vidal und Noir Vidal S stehen ***Thiokatechin*** und ***Thiokatechin S*** (Poirrier). Ersteres wird erhalten durch Schmelzen von Paradiaminen und Acetyl-Nitraminen mit Schwefel und Schwefelnatrium. Baumwolle wird braun gefärbt.

Italienisch-Grün (Lepetit, Dollfuß und Gansser).

Darstellung. Paranitrophenol wird mit Schwefel, Natronlauge und Kupfervitriol erhitzt.

Das Handelsprodukt ist eine schwarze, in Wasser mit grüner Farbe lösliche Masse. Auf Zusatz von Salzsäure zur wäßrigen Lösung scheidet sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung Schwefel ab. Baumwolle wird in einem kochsalzhaltigen (10-proz. Na Cl-) Bade kochend in grünen Tönen angefärbt.

Immedialgelb (Cassella) aus m-Toluylendiamin.

Eclipsgelb (Geigy). Zusatz von Benzidin oder m-Toluylendiamin zur Schwefelschmelze aus Mono- oder Diformyl-m-Toluylendiamin.

Thionalbraun R (Sandoz), schwarze, erbsgroße Stücke, die sich in Wasser mit schwarzbrauner Farbe lösen. Salzsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung unter Schwefelwasserstoffentwickelung einen braunen Niederschlag. Natronlauge bewirkt keine Veränderung. Schwefelsäure gibt eine braunrote Lösung, die sich beim Verdünnen mit Wasser unter Bildung eines Niederschlages trübt.

Gibt auf ungebeizter Baumwolle mit 3—5 Proz. Soda und 50 Proz. Kochsalz kochend gefärbt vollkommen wasch- und sehr lichtechte dunkelbraune Nuancen, die beliebig durch Übersetzen mit basischen Farbstoffen unter Zusatz von Essigsäure und etwas Alaun in kaltem Bade nuanciert werden können.

Von derselben Firma werden hergestellt: Thionalschwarz und Thionalgrün.

Thionschwarz (Kalle) entsteht aus Dinitrophenol durch Behandeln mit Natriumtetrasulfid in Mengen, die für die vollkommene Reduktion nicht ausreichen.

Thiongrün (Kalle) ist das Einwirkungsprodukt von alkoholischem Natron auf p-Oxyphenylthioharnstoff.

Melanogenblau B (Höchst) ist wahrscheinlich das Produkt, welches durch Erhitzen des chlorzinkhaltigen Zwischenproduktes der Naphthazarinschmelze mit Schwefel und Schwefelnatrium erhalten wird.

Kryogenbraun (B. A. S. F.) (Rev. Mat. Col. 1899, 241), aus 1,8-Dinitronaphthalin, ist ein schwarzes Pulver, welches sich in Wasser sehr leicht mit braungelber Farbe auflöst. Zusatz von Natronlauge verändert die Lösung nicht, während durch Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung ein schwarzbrauner Niederschlag erzeugt wird. In konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol ist der Farbstoff unlöslich. Färbt ungebeizte Baumwolle in der Kälte aus kochsalzhaltigem Bade dunkelbraun.

Kryogenblau G R (B. A. S. F.) kann mit Kochsalz gefärbt werden und wird auch aus 1,8-Dinitronaphthalin gewonnen.

Solidgrau D und ***S*** (Clayton) (Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 7), schwarze, in Wasser unlösliche, dagegen in Schwefelnatriumlösungen lösliche Pulver. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine grauschwarze, bezw. blauschwarze Lösung; sind in Alkohol unlöslich.

Färben Baumwolle aus einer Schwefelnatrium-, Natriumhydroxyd- und Kochsalz-haltigen Lösung in grauen Nuancen. Durch Nachbehandlung mit Kupfervitriol und Kaliumbichromat wird die Echtheit der Färbungen erhöht.

Sulfoschwarz (Holliday) (Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 7) färbt Baumwolle aus einem mit Kochsalz und Soda versetzten Bade.

Immedialblau (Cassella) (Rev. Genér. Mat. Col. 1899, 282) ist in seiner Anwendung und in seinen Eigenschaften dem Immedialschwarz ähnlich. Man färbt in einem Bade mit Soda (10 Proz.), Schwefelnatrium (10 Proz.), Kochsalz (100 Proz.) und Farbstoff (10—20 Proz.) eine Stunde bei 60—90°, spült sofort in kaltem Wasser aus, behandelt die Baumwolle mit Natriumsuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd und erhält auf diese Weise sehr echte, indigoblaue Töne.

Das Handelsprodukt ist ein graues, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver; in Soda und Ammoniak ist es wenig löslich, besser in Lösungen von Natriumhydrat und Schwefelalkalien. Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff nicht; dagegen entwickelt sich beim Übergießen etwas Schwefelwasserstoff und sehr deutlich schweflige Säure und es entsteht ein Schwefelniederschlag.

Darstellung. Erhitzen von Oxydinitrodiphenylamin mit Schwefel und Schwefelnatrium.

Immedialschwarz V extra, G extra (Cassella) (aus p-Oxy-p'o'-dinitrodiphenylamin). Feines, nicht hygroskopisches Pulver, das in Wasser leicht löslich ist. Aus der wäßrigen Lösung wird der Farbstoff durch Säure gefällt.

Immedialindon R (Cassella) (aus p-Amidotolyl-p'-oxydiphenylamin), ***Immedialkatechu, Immedialdirektblau*** u. a. zählen hierher, ebenso das wertvolle ***Immedialreinblau,*** ein bronzeglänzendes Pulver, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist, löslich dagegen in kaustischen Alkalien, konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure. Es liefert eine gut krystallisierende Bisulfitverbindung und wird aus Dimethyl-p-amido-p'-oxydiphenylamin hergestellt.

Hierher gehören vielleicht auch:

Katigenbraun N (Bayer) und ***Kaltschwarz B*** und ***R*** (Berliner Aktiengesellschaft) (Rev. Mat. Color. 1899, 125). Die letzteren zwei sind schwarzbraune Pulver, welche sich wenig in kaltem, besser in heißem Wasser mit braunschwarzer (B), bezw. mit violettschwarzer Farbe auflösen. Auf Salzsäurezusatz bildet sich ein violettschwarzer

Niederschlag, der durch einen Säureüberschuß braun wird (B); Marke R gibt unter gleichen Umständen einen schwarzbraunen, heller werdenden Niederschlag. Natronlauge gibt einen rotbraunen (B) oder violettschwarzen Niederschlag. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine blaue Lösung, die durch Verdünnen mit Wasser einen braunen Niederschlag ausfallen läßt.

Mit diesen Farbstoffen kann Baumwolle aus kaltem Bade unter Zusatz von 2—5 g Glaubersalz und 5 g Seife (per Liter) gefärbt werden. Für dunklere Nuancen wendet man 5—15 g Glaubersalz und 3 g Seife an. Das Bad soll möglichst kurz sein.

Eignen sich gut zum Färben von mercerisierter Baumwolle.

Katigenindigo R L extra (Bayer) ist speziell für Kopsfärberei empfohlen.

Es sind ferner anzuschließen:

Eclipsblau, -grün G, -schwarz, -braun B und ***G*** (Geigy); ***Schwefelschwarz T extra, Schwefelbraun G, 2 G, Schwefelkatechu R, G, Schwefelkorinth B, Schwefelblau L extra, Schwefelindigo B*** (Berliner Aktienges. f. Anilin-Fabrikation); ***Pyrogenfarbstoffe*** der Ges. f. chem. Industrie Basel, ***Pyranilschwarz G, Thiophenolschwarz*** u. a. m.

Anthrachinonschwarz aus Dinitroanthrachinon (B. A. S. F.) (Rev. Mat. Col. 1899, 248) stellt ein blauschwarzes, in kaltem Wasser mit bläulichschwarzer Farbe leicht lösliches Pulver dar. Zusatz von Natronlauge macht die Farbe der Lösung schwarzblau. Salzsäure erzeugt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag. In konz. Schwefelsäure und in Alkohol ist der Farbstoff unlöslich.

Wird auf Baumwolle in einem Bade, das 20 Proz. Schwefelnatrium und 100 Proz. Kochsalz enthält, gefärbt. Man gießt bei 60° ein, treibt allmählich zum Sieden, kocht 1 Stunde, wäscht nach dem Färben sorgfältig, hängt 1 Stunde an der Luft aus und gibt zum Schluß ein Bad von 5 Proz. Bichromat und 5 Proz. Schwefelsäure.

Um ein Schwarz zu erhalten, müssen 20—25 Proz. des Farbstoffes angewandt werden. Die Nuance ist weniger blaustichig als die mit Vidalschwarz erhaltene.

Allgemeiner Gang für die chemische Untersuchung von Farbstoffen.

Handelt es sich darum, einen technischen Farbstoff, dessen Natur unbekannt ist, zu untersuchen, so wird, außer der Feststellung seiner Löslichkeit in Wasser oder Alkohol, ein Färbversuch stets das zunächst liegende Experiment sein (s. S. 971). Man erkennt aus diesem einmal die Nuance und lernt außerdem das ganze Verhalten des Körpers der Faser gegenüber kennen. Liegen über letzteres keine Angaben vor, so wird man zunächst im neutralen Bade auf Wolle zu färben versuchen. Bei allen basischen Farbstoffen, mit Ausnahme des Methylgrüns, wird sich der Farbstoff vollständig fixieren und das Bad nahezu farblos werden. Bei grünen Farbstoffen wird man besser von vornherein Seide anwenden.

Färbt sich der Farbstoff ohne Beize nicht an, so versucht man es zunächst mit verdünnter Schwefelsäure, Alaun oder Zinnchlorid. Durch diese Zusätze lassen sich sowohl die Säure- als die Alkalifarbstoffe fixieren. Die Anzahl der letzteren ist eine zu beschränkte (Alkaliblau, Alkaligrün, Alkaliviolett), als daß ihre Erkennung Schwierigkeiten böte. Ebenso wird man Farbstoffe, welche in alkalischer Lösung die Baumwolle anfärben, und solche, welche sich nur auf metallischen Beizen fixieren, leicht herausfinden.

Gemenge verschiedener Farbstoffe charakterisieren sich gewöhnlich als solche, wenn man sie im pulverigen Zustande dünn über ein mit Wasser oder Alkohol befeuchtetes Filtrierpapier streut. Die einzelnen Gemengteile erzeugen alsdann verschieden gefärbte Flecke auf demselben. Häufig lassen sich diese auch erkennen, wenn man einen Tropfen der Lösung auf Filtrierpapier fallen läßt. Der erzeugte Fleck ist alsdann an den Rändern anders gefärbt als in der Mitte, weil die verschiedenen Farbstoffe das Papier ungleich durchdringen.

Die wichtigeren Reagentien für die Identifizierung bekannter Farbstoffe sind: konz. Schwefelsäure und Salzsäure, Alkalilauge und Zinkstaub, und speziell für die Azofarbstoffe noch Chlorcalciumlösung.

Konz. Säuren bewirken bei den meisten Farbstoffen charakteristische Farbenveränderungen.

Da viele Farbstoffe von sonst gleicher Nuance dadurch häufig ganz verschiedene Veränderungen erleiden, so ist die konz. Schwefelsäure ein vorzügliches Reagens zur Erkennung von Gemischen. Man gießt auf ein Porzellanschälchen einige Tropfen Schwefelsäure und streut eine kleine Menge des Farbstoffpulvers darüber. Die verschiedenen Gemengteile

verraten sich alsdann durch Bildung verschiedenfarbiger Streifen in der Flüssigkeit, welche namentlich beim Hin- und Herneigen der Schale deutlich hervortreten. Basische Farbstoffe, welche stets in Form ihrer neutralen Salze zur Verwendung kommen, zeigen häufig ein verschiedenes Verhalten gegen Alkalien. Die Salze des Rosanilins werden z. B. unter Abscheidung der Base durch verdünnte Alkalilauge zersetzt, während dieses bei dem Safranin nicht der Fall ist.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Zinkstaub und andere Reaktionsmittel. Fast alle Farbstoffe werden durch diese entfärbt, doch ist der dabei stattfindende Prozeß ein sehr verschiedener. Während z. B. die ganze Klasse der Azokörper völlig gespalten wird, so daß sich aus den Zersetzungsprodukten der Farbstoff nicht leicht wieder herstellen läßt, gehen andere in sogenannte Leukobasen über, die sich an der Luft meist wenig oxydieren, durch passende Oxydationsmittel jedoch in den ursprünglichen Körper zurückgeführt werden können. Letztere Eigenschaft zeigen sämtliche Farbstoffe der Rosanilinreihe.

Eine dritte Klasse von Farbkörpern wird durch Reduktionsmittel ebenfalls entfärbt, die entstandene farblose Verbindung geht jedoch, namentlich in alkalischer Lösung, bei Berührung mit der Luft sehr schnell in den ursprünglichen Farbstoff über. Da diese Erscheinung der Indigoküpe völlig analog ist, so bezeichnen wir dieselbe im nachfolgenden als „Küpenbildung". Kocht man z. B. eine stark gefärbte alkoholische Safraninlösung unter Zusatz von Alkalilange mit Zinkstaub, so sieht man dieselbe sich schnell entfärben. Nimmt man die Reduktion in einem Kolben vor und verstopft denselben, nachdem durch Kochen zuvor die Luft ausgetrieben wurde, so hält sich die Flüssigkeit völlig farblos, nimmt jedoch beim Herausziehen des Stopfens plötzlich wieder die ursprüngliche Färbung an. Diesen sehr eleganten Vorlesungsversuch stellte A. W. Hofmann zuerst mit dem Magdalarot an, derselbe läßt sich jedoch ebenso gut mit dem leichter zugänglichen Safranin ausführen.

Außer den beiden erwähnten Farbstoffen zeigt das Mauveïn, Chrysanilin und das Indulin analoge Erscheinungen, in geringerem Maße das Methylenblau.

Azofarbstoffe werden bei der Reduktion meist in der Weise gespalten, daß die beiden Stickstoffatome der Azogruppe sich auf die ursprünglichen Komponenten verteilen und zu Amidogruppen werden. Wurde z. B. eine Diazoverbindung mit einem Phenol zu einem Azofarbstoff kombiniert, so erhält man bei der Reduktion wieder das Amin, aus welchem der Diazokörper dargestellt wurde, das zweite Stickstoffatom des letzteren findet sich aber in Form einer Amidogruppe im Phenol

wieder, und man erhält so daneben ein Amidophenol, und zwar meistens das der Parastellung entsprechende. So gibt z. B. Oxyazobenzol $C_6H_5 - N = N - C_6H_4HO$, Anilin $C_6H_5NH_2$ und Paraamidophenol $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2\,1 \\ HO\,4 \end{matrix}$. Befindet sich in einem dieser Reste eine Sulfogruppe, so entstehen statt obiger Körper die entsprechenden Sulfosäuren. Dieses Verhalten der Azokörper gibt in vielen Fällen ein gutes Mittel an die Hand, um die Konstitution derselben zu ergründen, doch erfordert die Trennung dieser Spaltungsprodukte, namentlich da, wo sich in beiden Resten Sulfogruppen befinden, viel Übung.

Man bedient sich zur Reduktion statt des Zinkstaubs besser einer sauren Zinkchlorürlösung. Dieselbe reduziert beim Erwärmen die meisten Azofarbstoffe sehr leicht. Das Zinn entfernt man mit Schwefelwasserstoff.

Basen kann man nach Zusatz von Alkalilauge mit Äther ausziehen, während die Sulfosäuren in der alkalischen Lösung bleiben. Über weitere Untersuchung und Trennung dieser Körper lassen sich bestimmte Regeln nicht aufstellen. Häufig wird man zur Elementaranalyse schreiten müssen, ein andermal genügen einige einfache Reaktionen, um zum Ziele zu gelangen.

Im folgenden sind die meisten der im Handel vorkommenden Farbstoffe mit ihren wichtigsten Reaktionen zusammengestellt[1]).

---

[1]) Eine Anleitung zur Ermittelung einiger der gebräuchlichsten Farbstoffe auf der Faser gibt Dr. C. Dreher (Zsch. f. Farben- u. Textil-Chem. 1902, 98, 415). Die Unterscheidungsmethoden werden zunächst nach den Verbrauchsgebieten der Farbstoffe angeordnet, so daß zuerst die Baumwollfarben, dann die Wollfarben u. s. w. behandelt werden. Mit Bezug auf die Einzelheiten in der Vornahme der Reaktion muß auf die Publikation selbst verwiesen werden. S. auch: Prüfung der Teerfarbstoffe von E. T. Graves (Leipziger Färber-Ztg. 1904, S. 154, 161, 185, 193, 203).

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Schwarze, violette und blaue Farben.			
Indigo (Küpen-Blau) Wolle	F[2]): olivgrün, nach Wasserzusatz heller blau L: erst gelb, dann olive und grün, zuletzt tiefblau	keine Wirkung	F: keine Wirkung L: . . .
Blauholz mit Chrombeize Wolle	F: olivbraun L: gelb	violett	F: langsam rotv.. . L: rotviolett
Blauholz mit Eisenbeize Wolle	F: olivbraun L: gelb	F: stumpf purpur L: hellrot	F: karmoisin L: karmoisin
Chromschwarz mit Indigogrund Wolle	F: schmutzig rotbraun L: schmutzig grüngelb, beim Verdünnen grün	wenig Veränderung	F: röter L: karmoisin
Alizarinschwarz mit Chrombeize Wolle	F: wenig Veränderung L: schmutzig grau	. . .	F: wenig Veränderung L: schmutzig ro..
Diamantschwarz mit Chrombeize Wolle	F: grüner L: blaugrün, beim Verdünnen violett	. . .	F: dunkelblaugrün L: farblos
Galleïn mit Chrombeize Wolle	F: dunkelbraun L: bräunlich	rotviolett	F: dunkelrot L: bernsteingelb
Gallocyanin mit Chrombeize Wolle	F: blauer L: tiefblau, beim Verdünnen rosa	F: wenig Wirkung L: schwach violett	F: violett L: violett
Cölestinblau B mit Chrombeize Wolle	F: beinahe entfärbt L: lebhaft blau	röter	F: rotviolett L: rotviolett
Alizarinblau S mit Chrombeize Wolle	F: grüner L: tiefgrünblau	keine Veränderung	F: röter L: hellrot
Brillant-Alizarinblau mit Chrombeize Wolle	F: grüngelb, beim Verdünnen violett bis blau L: grün	. . .	F: lebhaft grün, bei Verdünnen viol.. L: . . .
Alizarinindigoblau m. Chrombeize Wolle	F: dunkler L: dunkelrotblau	. . .	F: etwas dunkler L: rosa
Alizarincyanin R mit Chrombeize Wolle	F: tiefrotblau L: tiefblau, beim Verdünnen violett	dunkler	F: röter L: hellblau
Brillant-Alizarincyanin 3 G Chrombeize Wolle (*By*)	F: dunkler, beim Verdünnen rötlich L: lila	. . .	F: schwarz, bei Verdünnen Farbe ..ric L: schwach ge.. bei Verdünnen lila
Chromblau mit Chrombeize Wolle	F: karmoisin L: schmutzig marron	. . .	F: karmoisin L: rosa

[1]) Die Tabellen enthalten jeweils zuerst die Beizenfarbstoffe (für Wolle, Seide, Ba.. wolle), dann die direktziehenden (für W., S., B.). Zur Prüfung auf der „Faser" bring.. m.. kleine Abschnitte des gefärbten Gewebes oder Garnes in Porzellanschälchen und verse.. .. ca. 1 ccm Reagenslösung. Die Angaben der Tabellen beziehen sich auf die Erscheinu.. welche sofort oder doch nur sehr kurze Zeit nach dem Zusammenbringen mit den Reage.. eintraten. Eine große Zahl der Reaktionen ist in den letzten Jahren im technisch-chem.. Laboratorium des eidg. Polytechnikums durch die Assistenten L. Veillon, G. We.. O. Knecht und W. Dürsteler ausgeführt worden. (S. „Färber-Ztg." 1903, No. 9 u.. 1904, No. 8 und 9, 1905, No. 6.)

Bei den in neuerer Zeit untersuchten Mustern sind die Firmen, von denen sie stamm.. mit eingeklammerten Buchstaben bezeichnet. Es bedeutet:

(*A*) = Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin;
(*B*) = Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen;
(*BF*) = Basler chemische Fabrik, Basel;
(*By*) = Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld;

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
gelb mit grünem Rand	F: keine Wirkung L: . . .	F: keine Wirkung L: . . .	beim Erwärmen Faser heller, Lösung grüngelb
orange mit rotem Rand	F: langsam violett L: . . .	F: violett L: violett	erst purpur, dann braun
gelborange	F: langsam violett L: . . .	F: violett L: violett	erst purpur, dann braun
gelb mit rotem Rand	F: röter L: . . .	F: röter L: . . .	wenig Veränderung
olivebraun	F: grünblau L: . . .	F: dunkelgrünblau L: . . .	schmutzig olivegelb
dunkelrot	F: . . . L: blaugrau	F: dunkler L: blaugrau	entfärbt
gelb	F: keine Veränderung L: . . .	F: etwas blauer L: . . .	braunrot
rotbraun	. . .	F: schmutzig purpur L: . . .	. . .
gelb	F: wenig Wirkung L: . . .	F: entfärbt L: . . .	entfärbt
gelb mit violettem Rand	F: wenig Wirkung L: . . .	F: blaugrün L: farblos	dunkelstumpfviolett
gelb	F: grünblau L: . . .	F: grünblau L: farblos	entfärbt
schmutzig gelb m. violettem Rand	F: grüner L: . . .	F: grüner L: farblos	. . .
schmutzig grün	. . .	F: grüner L: . . .	röter
F: dunkelgrün L: . . .	F: dunkler L: . . .	F: blauer L: . . .	F: dunkelblau L: . . .
grüngelb	. . .	. . .	etwas grüner

assella & Co., Frankfurt a. M.;
arbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel;
nilin- und Extraktfabriken, vorm. Joh. Rud. Geigy A.-G., Basel;
arbwerke Höchst, vorm. Meister, Lucius & Brüning;
esellschaft für chem. Industrie, Basel;
alle & Co., Biebrich a. Rh.;
arbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co.;
. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M.;
ead Holliday & Sons, Huddersfield;
emische Fabrik vorm. Sandoz, Basel.

ese Tabellen in ergänzter Form, obschon sie für die Bedürfnisse der Praxis roßen Wert beanspruchen können. Für manche Zwecke ist eine solche ng aber oft recht nützlich, was wir aus eigener Erfahrung wissen. *R. G.*

zungen: F = Faser, L = Lösung.

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Chromviolett (Bayer) mit Chrombeize Wolle	F: orangegelb L: gelb	. . .	F: lebhaft karm... L: rosa
Chrompatentschwarz TG mit Chrombeize Wolle	F: dunkelgrün, dann braun L: rot	keine Veränderung	F: dunkelrot L: schwach ros
Chrompatentschwarz BT mit Chrombeize Wolle	F: grün, dann rot L: grün, dann rot	keine Veränderung	F: schwach blau L: schwach rosa
Chrompatentschwarz TR mit Chrombeize Wolle	F: grün, dann braun L: grün, dann braun	keine Veränderung	dunkelblau
Chrompatentschwarz T mit Chrombeize Wolle	dunkelgrün	keine Veränderung	blaugrün
Azosäureschwarz 3 BL mit Chrombeize Wolle	karminrot	keine Veränderung	F: rötlich L: rosa
Chromblau R mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt Wolle (*L*)	F: rötlichbraun L: . . .	. . .	F: rötlichbraun L: . . .
Chrompatentschwarz TG Wolle	F: grün, dann braun L: rot	dunkelbraun	F: dunkelbraun L: rosa
Chrompatentschwarz BT Wolle	F: braun L: grün, dann rot	F: geringe Veränderung L: rötlichbraun	F: blau L: rosa
Chrompatentschwarz TR Wolle	F: grün, dann braun L: grün, dann braun	F: geringe Veränderung L: rötlichbraun	F: braun L: rosa
Chrompatentschwarz T Wolle	grün, dann dunkelgrün	ganz geringe Veränderung	F: blaugrün L: rötlichviolett
Chromatschwarz TB mit $CuSO_4$ + $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt Wolle (*A*)	F: schwarz L: rotviolett, beim Verdünnen blaurot	. . .	F: dunkelrotbraun, beim Verdünnen dunkelviolettbraun L: schwach gelblich, beim Verdünnen schwach rötlich
Domingoalizarinschwarz B mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt Wolle (*L*)	F: violettstichig L: . . .	. . .	. . .
Azosäureschwarz 3 BL Wolle	karminrot	schwach rötlich	ziegelrot
Naphtholschwarz B Wolle	F: dunkelblaugrün L: grünblau, beim Verdünnen violett	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: farblos
Naphtholschwarz 3 B Wolle	F: dunkelblaugrün L: grünblau	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Naphtholschwarz 6 B Wolle	F: grüner L: grünlich, beim Verdünnen blauviolett	wenig Veränderung	F: röter L: farblos
Naphthylaminschwarz D Wolle	F: . . . L: blauschwarz, beim Verdünnen rotviolett	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: hellgrün
Anthrazitschwarz D Wolle	F: grüner L: grünlichgrau	wenig Veränderung	F: violett L: . . .
Viktoriaschwarz 5 G Wolle	F: . . . L: schmutzig grün	. . .	F: grüner L: farblos

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
gelb mit rotem Rand	F: heller L: . . .	F: beim Stehen heller L: . . .	. . .
braunrot	keine Veränderung	dunkelblau	entfärbt
braun	keine Veränderung	schwach blau	entfärbt
braun	geringe Veränderung	rotviolett	entfärbt
braunrot	keine Veränderung	schwach blau	entfärbt
blauschwarz	grünlich	blau	hellgrün
F: braun L: . . .	. . .	F: violett L: . . .	. . .
rötlichgelb	rötlichblau	dunkelblau	entfärbt
braun	F: geringe Veränderung L: weinrot	F: blau L: blau	entfärbt
rötlichgelb	blauviolett	stark blauviolett	entfärbt
rötlichgelb	schwach blau	blau	entfärbt
F: dunkelbraun L: bräunlich gelb, beim Verdünnen bräunlich	. . .	F: dunkelviolett-braun L: schwach karminrot	. . .
F: dunkelbraun, langsam heller L: . . .	. . .	. . .	. . .
rotbraun	schwach bordeauxrot	bordeauxrot	entfärbt
orangerot	F: blauviolett L: violett	F: wenig Veränderung L: . . .	karmoisinrot
rot	F: blauviolett L: violett	F: wenig Veränderung L: . . .	stumpf karmoisin
rot	F: . . . L: hellblau	F: wenig Veränderung L: . . .	dunkelpurpur
braun	F: . . . L: hellrotviolett	F: blauer L: blau	wenig Veränderung
grünlichgelb mit braunem Rand	. . .	F: wenig Veränderung L: rosa	tiefrotviolett
schmutzig rot	F: . . . L: blauviolett	F: dunkelgrün L: grün	entfärbt

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	konz. HC
Viktoriaschwarz blau Wolle	F: . . . L: blaugrün	. . .	. . .
Jetschwarz R Wolle	F: tiefblau L: tiefblau	wenig Veränderung	F: wenig Verän L: schwach grü
Wollschwarz Wolle	F: . . . L: tiefblau, beim Verdünnen violett	. . .	F: braunpurpur L: schmutzig bra
Nyanzaschwarz B Wolle	dunkler mit Grünstich	blauer	blauviolett
Chromechtschwarz B Wolle	blau	geringe Veränderung	geringe Veränder
Nerol B Wolle	blau	keine Veränderung	geringe Veränder
Nerol BB Wolle	blau	keine Veränderung	blauer
Biebricher Patentschwarz Wolle: blauschwarz	blaugrün	keine Veränderung	färbt schwach rötlich ab
Alizarinblauschwarz B Wolle	blauviolett	keine Veränderung	violett
Azosäureblau 3 B konz. Wolle (*H*)	F: violett L: violett	F: wird langsam rot L: . . .	F: violett, dann kar L: rosa
Wollschwarz 6 B Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	Lösung rötlich
Wollschwarz 4 BF Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	violettrot
Wolltiefschwarz 2 B Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	violettrot
Wolltiefschwarz 3 B Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	violettrot
Taboraschwarz X Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	keine Veränderun
Amidosäureschwarz B Wolle (*A*)	F: etwas dunkler L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .
Amidosäureschwarz 4 B Wolle (*A*)	F: etwas dunkler und blaustichiger L: . . .	. . .	F: etwas dunkler L: . . .
Amidosäureschwarz 6 B Wolle (*A*)	F: etwas dunkler und blaustichiger L: . . .	. . .	. . .
Orthoschwarz 3 B Wolle (*A*)	F: rotbraun L: beim Verdünnen rot	. . .	F: karmin L: karmin
Wollgrau Wolle	F: schmutzig hellmarron L: schmutzig grau	grauviolett	F: heller L: bräunlichmar
Echtviolett, rötlich Wolle	F: dunkelschiefergrau L: blau	lebhafter	F: blauer L: hellblau
Echtviolett, bläulich Wolle	F: dunkelgrün L: dunkelgrün	lebhafter	F: dunkelblaugrü L: . . .
Viktoriaviolett 4 BS Wolle	F: blauviolett L: violett	etwas röter	F: rotviolett L: rosa
Rotviolett 4 RS und 5 RS Wolle	F: stumpf gelb L: gelb	lebhafter	F: beinahe entfär L: . . .
Säureviolett 2 B Wolle	F: stumpf gelb L: gelb	grünlichgelb	F: grünlichgelb L: . . .

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2 + HCl$
rotgelb mit rotem Rand	F: . . . L: rotviolett	F: grüner L: schmutzig violett	. . .
gelb mit rotbraunem Rand	F: wenig Veränderung L: . . .	F: dunkelgrün L: . . .	heller, schließlich farblos
gelb mit rotem Rand	. . .	F: allmählich dunkelviolett L: violett	hell olivbraun, allmählich farblos
braunrot	dunkler	grauer	geringe Veränderung
schmutzig braun	geringe Veränderung	geringe Veränderung	geringe Veränderung
braunrot	geringe Veränderung	geringe Veränderung	geringe Veränderung
braunrot	geringe Veränderung	geringe Veränderung	geringe Veränderung
braunrot	färbt blau ab	färbt bläulich ab	keine Veränderung
braungelb	geringe Veränderung	färbt bläulich ab	F: heller L: braungelb
F: gelblichbraun L: hellbraun	F: grauviolett L: . . .	F: rotbraun L: . . .	F: wird langsam etwas violettstichiger L: . . .
bordeauxrot	blau	blau	keine Veränderung
tiefbordeaux	blau	rotstichigblau	keine Veränderung
rotbraun	blau	blau	keine Veränderung
braunrot	blau	blau	keine Veränderung
braunrot	blau	rötlichviolett	farblos
F: tiefrotbraun L: . . .	F: etwas blaustichiger L: . . .	F: etwas blaustichiger L: . . .	. . .
F: tiefrotbraun L: . . .	F: etwas blaustichiger L: hellblau	F: etwas blaustichiger L: . . .	. . .
F: tiefrotbraun L: . . .	F: blaustichiger L: hellblau	F: etwas blaustichiger L: . . .	. . .
F: rotbraun L: rosa	F: mehr violettstichig L: violett	F: violett L: . . .	F: blaustichiger L: . . .
grüngelb mit grünem Rand	F: stumpf braun L: . . .	F: stumpf hellbraun L: . . .	violett
orangerot mit blauem Rand	F: wenig Veränderung L: . . .	F: blau L: schwach violett	stumpfrot
orangerot mit laugrünem Rand	. . .	F: rotblau L: . . .	stumpfrot
orangerot	F: braunrot L: . . .	F: braunrot L: beim Erwärmen entfärbt	. . .
lebhaft gelb	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	wenig Veränderung
gelb mit grünblauem Rand	F: entfärbt L: . . .	F: beinahe entfärbt L: . . .	blauer

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	konz. HCl
Säureviolett 4 BN Wolle	F: rötlichgelb L: gelb	lebhafter	F: lebhaft gelb L: gelb
Formylviolett S 4 B Wolle	F: rötlichgelb L: gelb	blauer	F: rötlichgelb L: hellgelb
Formylviolett 6 B Wolle	F: hellgelbbraun L: gelb	keine Veränderung	F: gelblichgrün L: gelblichgrün
Echtsäureviolett 10 B Wolle	F: grün, dann grüngelb L: gelblich	lebhaft blaugrün	F: lebhaft grün, dann bernsteingelb L: gelblich
Alkaliviolett Wolle	F: lebhaft orange L: gelb	blaugrün	F: lebhaft orange L: gelb
Reginaviolett Wolle	F: braun L: schmutzig braun	blauer	F: dunkelgrau L: hellbraun
Violamin R Wolle	F: rot L: schmutzig rot	. . .	F: blauer L: rosa
Violamin B Wolle	F: lebhaft scharlach L: stumpf rot	. . .	F: blauviolett L: . . .
Indigoextrakt Wolle	F: olivgrau, beim Verdünnen blau L: grau	keine Veränderung	F: stumpfer L: hellblau
Brillantsulfonazurin R Wolle (*By*)	F: blaurot L: rot	unverändert	F: blaurot L: . . .
Sulfocyanin G Wolle	F: blaugrün L: hellblau	keine Veränderung	F: grün L: . . .
Sulfocyanin 3 R Wolle	F: blaugrün, beim Verdünnen blau L: blau	keine Veränderung	F: dunkelgrün, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: . . .
Alkaliblau 4 B Wolle	F: lebhaft rot L: braunrot	keine Veränderung	F: röter L: hellgrün
Wasserblau Wolle	F: stumpf rot L: rot	keine Veränderung	F: lebhafter L: hellblau
Marineblau HH Wolle	F: wenig verändert L: farblos, beim Verdünnen rötlich	F: unverändert L: . . .	F: dunkelbraun, beim Verdünnen kehrt die Farbe wieder L: schwach rötlich
Marineblau BW Wolle	F: schwarz, beim Verdünnen rotbraun L: farblos, beim Verdünnen rotbraun	F: wenig verändert L: . . .	F: rotbraun, beim Verdünnen kehrt die Farbe wieder L: rötlichbraun
Patentblau (superfein) Wolle	F: grüner, wird dunkelgelb L: . . .	lebhaft smaragdgrün	F: lebhaft gelbgrün, wird bernsteingelb L: hellgelb
Höchster Neublau Wolle (*H*)	F: gelbbraun (Siena) L: rötlich	unverändert	F: grün, beim Verdünnen ursprüngliche Farbe L: beim Verdünnen blau
Cyanin B Wolle	F: grün, wird schmutzig gelb L: . . .	lebhaft grünblau	F: lebhaft grünblau, wird gelb L: . . .
Indocyanin BF Wolle, gefärbt unter Zusatz von 5 Proz. $(NH_4)_2SO_4$ (*A*)	F: dunkelgrün L: . . .	F: wird langsam etwas rotstichiger L: . . .	F: rotbraun L: . . .

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
gelb mit grünlichem Rand	F: entfärbt, Farbe kehrt an der Luft wieder L: . . .	F: entfärbt L: . . .	pfaugrün
gelb	F: heller L: . . .	F: fast entfärbt L: . . .	lebhaft grün
grün	blau	hellgrau	rotbraun
grün mit grüngelbem Rand	F: . . . L: hellblau	. . .	. . .
gelb	F: farblos L: . . .	F: farblos L: . . .	blaugrün
gelb mit blaugrünem Rand	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt (schmutzig braun) L: . . .	viel blauer
stumpf scharlach	F: . . . L: rosa	F: kirschrot L: . . .	blauer
lebhaft scharlach	F: röter L: rosa	F: rotviolett L: . . .	. . .
gelb mit grünem Rand	F: grün L: hellgelb	F: gelb L: gelb	langsam entfärbt
F: zitronengelb L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .
bräunlich	F: keine Wirkung L: hellblau	F: keine Wirkung L: . . .	entfärbt
orange	F: keine Wirkung L: hellviolett	F: keine Wirkung L: . . .	entfärbt
grün mit dunklem Rand	F: entfärbt L: hellblau	F: purpurbraun L: . . .	. . .
grün	F: entfärbt L: . . .	F: hellbraunrot L: . . .	wenig Veränderung
F: braun L: schwach rötlich braun	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .	F: wenig verändert L: . . .
F: dunkelrotbraun, beim Verdünnen schwarz L: braun	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .	F: blauschwarz L: . . .
gelb mit grünem Rand	F: wenig Veränderung L: farblos	F: grüner L: hellblau	zuerst lebhaft grün, dann hellgelb
F: dunkelgrünblau, beim Verdünnen stumpf grüngelb L: grünblau	F: entfärbt L: . . .	F: langsam entfärbt L: . . .	unverändert
gelb mit grünem Rand	F: lebhafter L: schwach blau	F: olivgrün L: . . .	. . .
F: violettschwarz, dann dunkelrotbraun L: . . .	. . .	F: blau-, dann violettschwarz L: . . .	. . .

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	konz. HCl
Indocyanin 2 R Wolle, gefärbt unter Zusatz von 5 Proz. $(NH_4)_2SO_4$ (*A*)	F: dunkelgrün L: . . .	F: wird langsam etwas rotstichiger L: . . .	F: rotbraun L: . . .
Orthocyanin B Wolle (*A*)	F: dunkler L: . . .	. . .	F: rotviolett L: . . .
Orthocyanin 6 G Wolle (*A*)	F: rotviolett L: karmin	. . .	F: karmin L: karmin
Orthocyanin R Wolle (*A*)	F: dunkler L: violett	F: etwas violettstichiger L: . . .	F: karmin, etwas ...stichig L: karmin
Echtsäureblau B Wolle	F: hellbraun, beim Verdünnen blau L: hellbraun, beim Verdünnen hellblau	wenig Veränderung	F: gelb, beim Verdünnen blau L: . . .
Thiokarmin R Wolle	F: dunkelgrün L: schmutzig grün, beim Verdünnen blau	. . .	F: blaugrün L: blaugrün
Cyanol AB Wolle	Farbe wird zerstört	—	sp. 1,16 F: grün L: farblos
Indulin NN (wasserlöslich) Wolle	F: lebhafter und röter L: blau, beim Verdünnen violett	wenig Veränderung	F: lebhafter L: hellblau
Nigrosin (wasserlöslich) Wolle	F: dunkelviolett L: blau	. . .	F: dunkler L: rötlichblau
Naphthazinblau Wolle	F: grünblau L: blaugrün, beim Verdünnen rotblau	wenig Veränderung	F: . . . L: blau
Naphthylblau Wolle	F: grün L: wenig Veränderung	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Naphthylviolett Wolle	F: grün L: wenig Veränderung	röter	F: röter L: . . .
Methylviolett B Wolle	F: orange, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: gelb	F: blaugrün L: grünblau	F: orange, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: gelb
Methylviolett 6 B Wolle	F: orange, beim Verdünnen lebhaft blau L: gelb, beim Verdünnen lebhaft blau	grünblau	F: orange L: gelb
Krystallviolett Wolle	F: orange, beim Verdünnen grün bis violett L: orange, beim Verdünnen grün	dunkelgrün	F: orange L: gelb
Äthylviolett Wolle	F: orange, beim Verdünnen grün bis violett L: gelb, beim Verdünnen gelb	F: dunkelolivgrün L: gelb	F: orange L: gelb
Brillant-Anthrazurol Wolle (*B*)	F: schwarz, dann braun L: . . .	. . .	F: schwarz, dann braun L: gelb
Alizarin-Astrol B Wolle (*By*)	F: dunkler, grünstichiger, dann graugrün L: schwach rosa	. . .	F: lila L: bläulichrosa
Viktoriablau B Wolle	F: rot, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: rot	F: keine Veränderung L: gelblich	F: rot, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: rot

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: violettschwarz, dann dunkelbraun L: . . .	. . .	F: blau-, dann violettschwarz L: . . .	. . .
F: rötlichbraun, dann braun L: . . .	F: violettstichiger L: violett	F: violett L: . . .	F: blaustichiger L: . . .
F: rotbraun L: bräunlichrosa	. . .	F: dunkler, etwas violettstichiger L: violett	. . .
F: braun L: gelblich	F: . . . L: hellviolett	F: rotviolett, dann karmin L: karmin	F: etwas violettstichiger L: . . .
gelbgrün	F: wenig Veränderung L: . . .	F: hellblaugrün L: farblos	grün
grün mit hellerem Rand	F: etwas dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	etwas grüner
sp. 1,42 F: entfärbt L: . . .	—	5% F: grün L: hellgrün beim Erwärmen	F: hellgelb beim Erwärmen —
dunkelviolett	F: wenig Veränderung L: farblos	F: rotviolett L: farblos	wenig Veränderung
. . .	F: marron L: . . .	F: schmutzig marron L: . . .	. . .
dunkelviolett	F: wenig Veränderung L: . . .	F: dunkler L: . . .	stumpfer
braunrot	F: stumpfer L: . . .	F: stumpfer L: . . .	keine Wirkung
dunkelrot	F: keine Wirkung L: . . .	F: grauer L: . . .	keine Wirkung
gelb mit grünem Rand	F: beinahe entfärbt L: . . .	F: entfärbt langsam L: . . .	blaugrün
gelb	F: viel heller L: farblos	F: viel heller L: farblos	blau
gelb mit dunklerem Rand	F: heller L: . . .	F: heller L: . . .	dunkelgrün
gelb mit orangem Rand	F: blauer L: . . .	F: blauer L: . . .	grün
F: dunkelgrün L: blau	F: reinblau L: blau	F: dunkler L: blau	. . .
F: helllila, dann gelbbraun, zuletzt gelb L: . . .	F: . . . L: hellblau	. . .	. . .
grüngelb mit rotem Rand	F: schmutzig violett L: farblos	F: dunkelmarron L: farblos	dunkler

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Victoriablau 4 R Wolle	F: rot, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: rot	keine Veränderung	F: rot, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: rot
Nachtblau Wolle	F: rot L: rot	F: grün L: gelb	F: lebhaft rot L: rot
Xylenblau VS Wolle (*S*)	F: über grün langsam entfärbt L: . . .	F: schweinfurtergrün L: . . .	F: gelb, beim Verdünnen Farbe zurück L: beim Verdünnen
Xylenblau BS Wolle (*S*)	F: über grün langsam entfärbt L: . . .	F: bläulichgrün L: . . .	F: gelb, beim Verdünnen Farbe zurück L: beim Verdünnen
Domingoblau R extra Wolle (*L*)	F: zunächst dunkelblau, dann ziegelrot L: . . .	. . .	F: dunkelblau, ziegelrot, beim Verdünnen blaugrün L: . . .
Methylenblau 4 B Wolle	F: olivgrün L: grün	F: wenig Veränderung L: hellblau	F: heller L: blau
Toluidinblau Wolle	F: dunkelolivgrün L: grünlich	F: keine Wirkung L: hellblau	F: geringe Veränderung L: blau
Nilblau Wolle	F: rot L: braun	F: grüner L: hellgelb	F: grüngelb L: grüngelb
Neutralblau Wolle	F: orange L: gelb	lebhaft grün	F: lebhaft orange L: gelb
Basler Blau Wolle	F: olivgrün L: gelb	. . .	F: röter, beim Verdünnen blau L: rotviolett
Indazin Wolle	F: schmutzig dunkelgrün L: . . .	F: wenig Veränderung L: schwach rotblau	F: dunkler L: blau
Metaphenylenblau B Wolle	F: schmutzig grau L: . . .	. . .	F: . . . L: blau
Paraphenylenblau Wolle	F: dunkler L: blau	. . .	F: dunkler L: blau
Indaminblau BWolle	F: viel dunkler L: lebhaft blau	dunkler	F: dunkler L: lebhaft blau
Indoïnblau Wolle	F: dunkelolivgrün, beim Verdünnen blauviolett L: olivgrün	. . .	F: blaugrün L: schieferfarbig
Lanacylblau BB Wolle	grün	geringe Veränderung	violettrot
Wollviolett S Wolle	rot	geringe Veränderung	rot
Delphinblau B Wolle	rotviolett	keine Veränderung	rot
Neupatentblau Wolle	grüngelb	geringe Veränderung	farblos
Cyanol extra Wolle	grün, dann heller, zuletzt gelb	keine Veränderung	grün, dann gelb werdend
Alizarin-Saphirol B Wolle	gelbbraun	keine Veränderung	braungelb
Alizarin-Irisol R Wolle	dunkelgrünlichblau	—	sp. 1,16 etwas dunkler
Chromazonblau Wolle	geringe Veränderung	geringe Veränderung	rot
Wollblau BB Wolle	grün	geringe Veränderung	gelb

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
grüngelb mit braunem Rand	F: geringe Veränderung L: . . .	F: rötlichviolett L: . . .	. . .
rot mit grünem Rand	F: grau L: . . .	F: rötlichbraun L: . . .	grüner
F: orange L: . . .	. . .	. . .	F: grünstichiger L: . . .
F: goldgelb L: . . .	F: heller und grünstichiger L: . . .	F: hellgrünblau L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .
F: ziegelrot, moosgrün L: . . .	F: hellgraublau L: . . .	F: mauve L: . . .	. . .
grün	F: wenig Veränderung L: . . .	F: stumpf blauviolett L: . . .	entfärbt
olivgrün	. . .	F: stumpf karmoisin L: . . .	entfärbt
braungelb mit grünem Rand	F: dunkelviolett L: . . .	F: tiefkarmoisin L: . . .	. . .
grün mit gelborangem Rand	F: lavendel L: . . .	F: viel heller L: . . .	grün
blaurot	F: keine Veränderung L: hellblau	F: dunkler L: . . .	lebhafter
marron mit grünlichem Rand	. . .	F: röter L: . . .	. . .
stumpf grün	. . .	F: stumpfer L: . . .	. . .
grüngelb	F: violett L: . . .	F: purpur L: . . .	heller
stumpf grün	. . .	F: purpur L: . . .	. . .
lebhaft grüngelb	. . .	F: beim Stehen violett L: rosa	grüner
braungelb	geringe Veränderung	rot	langsam schwächer
gelb	geringe Veränderung	violetter	langsam schwächer
braun	violetter	violetter	etwas schwächer
grün, sofort gelb	geringe Veränderung	färbt schwach ab	geringe Veränderung
gelb	dunkler, blau abfärbend	schmutzig grün	dunkelgrün
grün	färbt schwach ab	färbt schwach ab	geringe Veränderung
sp. 1,42 entfärbt	—	5% F: hellblau L: beim Erwärmen blaue Lösung	beim Erwärmen entfärbt
braun	geringe Veränderung	violetter	schwächer
braungelb	schwächer	schwächer	dunkler mit Grünstich

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	konz. HCl
Wollblau R Wolle	grün	geringe Veränderung	gelb
Wollblau G extra	F: rötlichbraun, beim Verdünnen hellgrün L: rötlich, beim Verdünnen schwach grünlich	F: unverändert L: . . .	F: rötlichbraun, beim Verdünnen blaugrün L: rötlichbraun, beim Verdünnen blaugrün
Indocyanin B Wolle	F: grün L: grün	F: unverändert L: . . .	F: bräunlichrot L: rot
PeriwollblauGWolle	F: braunrot L: rötlich	F: unverändert L: . . .	F: rot L: rot
Erioglaucin Wolle	geringe Veränderung	geringe Veränderung	gelb
Eriocyanin Wolle	geringe Veränderung	keine Veränderung	gelbgrün
Lanacylmarineblau Wolle	F: dunkelgrün L: dunkelgrün	keine Veränderung	F: rötlicher L: rötlich
Säurealizarindunkelblau SN (direkte Färbung) Wolle	F: dunkelbraun, beim Verdünnen rot L: rötlichviolett, beim Verdünnen rot	F: unverändert L: . . .	F: rötlichbraun L: rot
Säurealizarindunkelblau SN (mit Fluorchrom nachbehandelt) Wolle	F: dunkelbraunviolett, beim Verdünnen hellrötlichbraun L: hellgrauviolett, beim Verdünnen hellrötlichbraun	F: unverändert L: . . .	F: bräunlich L: hellrot
Janusblau G Baumwolle, Wolle, Seide	schmutzig gelblichgrün	keine Veränderung	dunkelgrün
Janusblau R Baumwolle, Wolle, Seide	schmutzig gelblichgrün	keine Veränderung	dunkelgrün
Janusdunkelblau R Wolle	gelbgrün	etwas violett	grünstichigblau
Janusdunkelblau B Wolle	gelbgrün	schwach violett	grünstichigblau
Nigrosin (spritlöslich) Wolle	F: dunkelgrünlichschiefer L: dunkelgrau	. . .	F: dunkelschiefer L: . . .
Diazinschwarz Seide	F: schmutzig oliv L: oliv, beim Verdünnen schmutzig violett	F: etwas dunkler L: . . .	F: schwarz L: rotviolett, beim Verdünnen schmutzig graugrün
Diazinblau B Seide	F: oliv L: grün	F: unverändert L: . . .	F: dunkelgrün, beim Verdünnen blau L: schwach grünlich, beim Verdünnen blau
Brillantdiazinblau B Seide	F: oliv L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: grün L: schwach grünlich
Brillantdiazinblau 2 B Seide	F: oliv L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: grün L: . . .
Seidengrau O, wasserecht Seide	gelbgrün	keine Veränderung	grünlich

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
braungelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	dunkler mit Grünstich
F: oliv, beim Verdünnen hellgelb L: oliv	F: etwas stumpfer blau L: . . .	F: braunviolett L: . . .	F: schwach grau L: rötlich
F: braun L: stumpf rotbraun	F: wenig verändert L: . . .	F: dunkelbraun L: . . .	F: wenig verändert L: . . .
F: gelbbraun L: rötlichbraun	. . .	F: dunkelgraublau L: violett	F: unverändert L: . . .
rotgelb	färbt blau ab	Stich ins Grüne	grüner
rotgelb	lebhafter	geringe Veränderung	geringe Veränderung
dunkelgelb	F: blau L: blau	F: dunkelrotbraun L: rötlich	entfärbt
F: dunkelbraun L: blauviolett, beim Verdünnen rotviolett	F: blauschwarz L: schwach rötlich	F: blauschwarz L: schwach rötlich	F: etwas heller rotbraun L: . . .
F: bräunlich L: braunviolett	F: blauer L: . . .	F: blaugrau L: hellbräunlich	F: wenig verändert L: . . .
blaugrün	keine Veränderung	keine Veränderung	Baumwolle: farblos, Wolle: farblos, Seide: blaugrau, etwas geschwächt
Baumwolle: gelbgrün, Wolle: gelbgrün, Seide: bläulichgrün	keine Veränderung	keine Veränderung	Baumwolle: farblos, Wolle: farblos, Seide: blaugrau, etwas geschwächt
dunkelgrün	keine Veränderung	keine Veränderung	hellrotbraun
dunkelgrün	keine Veränderung	keine Veränderung	hellrotbraun
. . .	F: braun L: grau	F: purpurbraun L: . . .	. . .
F: blauschwarz, beim Verdünnen dunkelgrün L: rotviolett, beim Verdünnen graugrün	F: unverändert L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: nach längerer Zeit etwas blasser L: . . .
F: grün L: gelbstichiggrün	F: unverändert L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: wird nach und nach entfärbt L: . . .
F: grün L: schwach grünlich	F: unverändert L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: entfärbt L: . . .
F: grün L: grün, beim Verdünnen blau	F: unverändert L: . . .	F: stumpfer blau L: . . .	F: entfärbt L: . . .
gelbgrün	geringe Veränderung	etwas röter	farblos

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	konz. HCl
Seidengrau R Seide	gelbgrün	keine Veränderung	grünlich
Helvetiablau Seide	rot	keine Veränderung	grünblau
Capriblau Seide	grün	färbt rot ab	rot
Patentblau Seide	grün, dann gelb	grün	gelb
Patentblau A Seide	grün, dann gelb	geringe Veränderung	grün, dann gelb
Patentblau N Seide	grün, dann braungelb	grün	grün, dann gelb
Patentblau V Seide	grün, dann braungelb	grün	grün, dann gelb
Setopalin Seide (*G*)	F: gelbbraun L: . . .	F: grasgrün L: . . .	F: gelb und zerstört L: gelb
Indol-Blau R auf Tannin-Antimon Baumwolle	dunkelgrün	keine Veränderung	blaugrün
Janusdunkelblau R Baumwolle	gelbgrün	keine Veränderung	grünstichig blau
Janusdunkelblau B Baumwolle	gelbgrün	keine Veränderung	grünstichig blau
Nigrisin Baumwolle	F: grünoliv L: grünlich	wenig Veränderung	F: bräunlich L: . . .
Meldolablau Baumwolle	F: schwarz, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: schwärzlich, beim Verdünnen blau	. . .	F: violettgrau L: rötlich
Brillantkresylblau 2B Baumwolle tanniert (*L*)	F: dunkelolive L: . . .	F: graublau L: . . .	F: rotbraun L: beim Verdünnen rötlich
Prune pure Baumwolle	blau	rot	blau
Muscarin J Baumwolle	grün	geringe Veränderung	färbt blau ab
Setoglaucin Baumwolle	braungelb	Lösung grünlichgelb	orange
Setocyanin Baumwolle	braungelb	Lösung grünlichgelb	orange
Neumethylenblau Baumwolle	moosgrün	geringe Veränderung	grün
Gallazin Baumwolle	grünlichblau	geringe Veränderung	geringe Veränderung
Coreïne AB Baumwolle	bordeauxrot	färbt rötlich ab	rot
Phenocyanin Baumwolle	blaugrün	geringe Veränderung	schwächer
Diaminschwarz RO Baumwolle	F: tiefblau L: blau	keine Veränderung	F: röter L: farblos
Diaminschwarz BO Baumwolle	F: tiefblau L: blau	. . .	F: röter L: farblos
Diaminschwarz BO mit Phenylendiamin entwickelt Baumwolle	F: tiefblau L: . . .	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: . . .

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
gelbgrün	geringe Veränderung	etwas röter	farblos
blau	farblos	braun	färbt ab
moosgrün	geringe Veränderung	heller	geringe Veränderung
gelb	färbt schwach ab	färbt schwach ab	blaugrün
grün, sofort gelb	dunkler	dunkler	grün, färbt gelb ab
grün, sofort gelb	färbt schwach ab	färbt schwach ab	grün, färbt gelb ab
grün, sofort gelb	färbt schwach ab	färbt schwach ab	bläulich grün
F: gelb und zerstört L: . . .	F: etwas blauer L: . . .	unverändert	F: etwas grüner L: . . .
gelbgrün	violett	färbt bräunlich gelb ab	färbt rötlich ab
dunkelgrün	F: geringe Veränderung L: rötlich	rötlich	hellbraun
dunkelgrün	F: geringe Veränderung L: rötlich	rötlich	hellbraun
zuerst bräunlich, dann farblos	F: wenig Wirkung L: . . .	F: bräunlich L: bräunlich	entfärbt
F: violett L: violett	F: dunkelrotbraun L: schwach bräunlich	F: dunkelrotbraun L: schwach bräunlich	zuerst grün, dann langsam entfärbt
F: grün L: grün	F: dunkelblau L: rötlich	F: braunorange L: . . .	F: entfärbt L: . . .
graugrün	färbt violett ab	färbt violett ab	schwach gelbgrün
violettrot	färbt schwach ab	grau	farblos
braunschwarz	heller	geringe Veränderung	orange
braunrot	dunkelgrün	braungelb	orange
dunkelgrün	violett	rot	farblos
braungelb	geringe Veränderung	schmutzig rotviolett	schwächer
gelbbraun	blauer	blauer	schwächer
braungelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	lebhafter
violett	F: wenig Veränderung L: . . .	F: rotviolett L: rosa	entfärbt
violett	F: wenig Veränderung L: . . .	F: röter L: rosa	entfärbt
. . .	F: keine Veränderung L: . . .	F: keine Veränderung L: . . .	entfärbt

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Diaminblauschwarz mit Resorcin entwickelt Baumwolle	F: dunkler L: . . .	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: . . .
Diaminjetschwarz OO Baumwolle	F: tiefblau L: beim Verdünnen violett	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: hellviolett
Oxydiaminschwarz N Baumwolle	F: stumpf grünblau L: beim Verdünnen stumpf violett	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: hellviolett
Diazobrillantschwarz B mit β-Naphthol entwickelt Baumwolle	F: dunkelblau L: blau	. . .	F: dunkelgrün L: . . .
Violettschwarz Baumwolle	F: tiefblau L: blau	wenig Veränderung	F: blauer L: farblos
Kolumbiaschwarz R Baumwolle	F: tiefrotblau L: beim Verdünnen purpur	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Kolumbiaschwarz FF extra Baumwolle	grünschwarz	keine Veränderung	blauschwarz
Kolumbiaschwarz EA extra Baumwolle	F: schwarz L: blau	F: etwas dunkler L: . . .	F: etwas dunkler L: schwach rötlich
Kolumbiaschwarz WA extra Baumwolle	F: schwarz L: blau, beim Verdünnen schmutzig rot	F: etwas dunkler L: . . .	F: schwarz L: rötlich
Benzoschwarz S extra Baumwolle	F: dunkelviolett L: violett	grüner	F: dunkelviolett L: farblos
Benzograu S extra Baumwolle	F: dunkelviolett L: grünblau	grün	F: blauer L: farblos
Benzoechtgrau Baumwolle	F: grünlichgrau L: beim Verdünnen schmutzig purpur	. . .	F: dunkler L: . . .
Neutralgrau G Baumwolle	schwarzgrün	violett	blau
Palatinschwarz 4 B	färbt blau ab	geringe Veränderung	färbt etwas blauviolett ab
Chromanilschwarz F Baumwolle: grauschwarz	blau	keine Veränderung	Lösung bräunlichgelb
Chromanilschwarz BF Baumwolle: grauschwarz	blauschwarz	keine Veränderung	Lösung gelb
Chromanilschwarz RF Baumwolle: grauschwarz	blauschwarz	keine Veränderung	Lösung grünlichgelb
Dianilschwarz G Baumwolle	blau	keine Veränderung	F: bläulich L: rötlich
Dianilschwarz R Baumwolle	blau	keine Veränderung	F: bläulich L: rötlich
Direkt-Tiefschwarz E Baumwolle	bläulich violett	keine Veränderung	färbt rötlich ab
Diazoschwarz R Baumwolle	blau	keine Veränderung	Faser blauer
Chromatschwarz 4 B (direkte Färbung) Baumwolle	F: schwarz, beim Verdünnen rotbraun L: violett, beim Verdünnen rot	F: dunkelbraun L: . . .	F: dunkelbraun L: rot

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
. . .	F: keine Veränderung L: . . .	F: keine Veränderung L: . . .	entfärbt
dunkelgraue bis schwarze Lösung	F: röter L: blaurot	F: röter L: blaurot	entfärbt
rotbraun	F: röter L: hellbraun	F: beinahe entfärbt L: hellrot	entfärbt
purpur	F: keine Veränderung L: . . .	F: keine Veränderung L: . . .	gelb
rotorange	F: wenig Veränderung L: violett	F: wenig Veränderung L: rosa	entfärbt
dunkelbraun	F: wenig Wirkung L: . . .	F: . . . L: blaßrot	beinahe entfärbt
rot	geringe Veränderung	geringe Veränderung	farblos
F: schwarz L: braun	F: schwarz L: blau	F: schwarz L: . . .	F: rötlichbraun L: . . .
F: schwarz L: braun	F: schwarz L: blau	F: schwarz L: schwach graublau	F: hellbraun L: . . .
gelbrot	F: rotviolett L: rosa	F: rotviolett L: schwach rot	entfärbt
gelbrot	F: röter L: . . .	F: rotviolett L: farblos	entfärbt
hellbraun	F: . . . L: purpur	F: . . . L: hellbraun	entfärbt
blau	geringe Veränderung	geringe Veränderung	farblos
braun abfärbend	blau	blau	geringe Veränderung
Lösung gräulich-blau mit violettem Stich	geringe Veränderung	färbt ganz schwach ab	gelblich
Lösung rotbraun	färbt schwach ab	färbt ganz schwach ab	bräunlichgelb
Lösung rotbraun	färbt ganz schwach ab	färbt etwas rötlich ab	gelblichgrün
F: grauschwarz L: rotbraun	keine Veränderung	geringe Veränderung	farblos
grauschwarz	keine Veränderung	geringe Veränderung	schwach braungelb
braunrot	—	geringe Veränderung	bleibt lange unverändert
schmutzig rotbraun	geringe Veränderung	wird etwas violett	farblos
F: braungelb L: braungelb	F: schwarz L: schwach rotviolett	F: schwarz L: rot	F: unverändert L: . . .

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Chromatschwarz 4 B mit Kaliumbichromat nachbehandelt Baumwolle	F: schwarz L: grau, beim Verdünnen rötlich	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: schwach gelblich
Chromatschwarz 6 B (direkte Färbung) Baumwolle	F: blauschwarz, beim Verdünnen braun L: blauviolett, beim Verdünnen rot	F: dunkelbraun L: . . .	F: dunkelbraun L: rötlich
Chromatschwarz 6 B mit Kaliumbichromat nachbehandelt Baumwolle	F: schwarz L: schwach grau, beim Verdünnen rötlich	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: schwach gelb. [illegible] Verdünnen rötl[illegible]
Chromatschwarz T (direkte Färbung) Baumwolle	F: schwarz, beim Verdünnen braun L: rotviolett, beim Verdünnen rot	F: dunkelbraun L: . . .	F: dunkelbraun L: rot
Chromatschwarz T mit Kaliumbichromat nachbehandelt Baumwolle	F: schwarz L: schwach grau, beim Verdünnen rötlich	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: gelblich
Plutoschwarz G Baumwolle	braunschwarz	keine Veränderung	violett
Polyphenylschwarz B Baumwolle	blau	keine Veränderung	blau
Diphenylblauschwarz Baumwolle	blauer	keine Veränderung	violetter
Vidalschwarz Baumwolle	grünschwarz	keine Veränderung	geringe Veränder[illegible]
Vidalschwarz S Baumwolle	blauschwarz	keine Veränderung	geringe Veränder[illegible]
Schwefelschwarz 4 B extra Baumwolle (*A*)	F: tiefblauschwarz L: . . .	F: tiefschwarz L: . . .	F: tiefschwarz L: . . .
Schwefelschwarz A extra Baumwolle (*A*)	. . .	. . .	. . .
Pyrolschwarz X konz. nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$, Alaun und Essigsäure Baumwolle (*L*)	. . .	. . .	F: blauschwarz L: . . .
Pyrolschwarz RO nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$, Alaun und Essigsäure Baumwolle (*L*)	. . .	. . .	F: blauschwarz L: . . .
Pyrolblauschwarz nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$, Alaun und Essigsäure Baumwolle (*L*)	. . .	. . .	F: tiefschwarz L: . . .
Immedialschwarz V extra Baumwolle	blaugrau	fast keine Veränderung (bläulich)	geringe Veränderung (bräunlich
Immedialschwarz V extra, nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ Baumwolle	blaugrau	etwas bläulich	keine Veränderung

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2 + HCl$
F: schwarz L: schwach braungelb	F: blauschwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .
F: braun L: gelbbraun	F: schwarz L: rotviolett	F: dunkelbraun L: karmesin	F: unverändert L: . . .
F: schwarzbraun L: braun	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .
F: gelbbraun L: schwach braungelb	F: schwarz L: rötlichviolett	F: dunkelbraun L: rot	F: unverändert L: . . .
F: schwarz L: gelblich	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .	F: unverändert L: . . .
braunrot	blauer	blauer	farblos
braunrot	blauer	blauer	farblos
grau	violetter	violetter	farblos
färbt grau ab	geringe Veränderung	färbt blaugrün ab	schmutzig gelbbraun
violett	geringe Veränderung	färbt blaugrün ab	schmutzig gelbbraun
F: tiefschwarz L: schwach gelbgrün	F: tiefschwarz L: . . .	F: tiefschwarz L: . . .	F: gelbbraun L: . . .
. . .	. . .	. . .	F: braungelb L: . . .
F: bräunlichschwarz L: . . .	. . .	. . .	F: olive —
F: bräunlichschwarz L: . . .	. . .	. . .	F: braungelb L: . . .
F: bräunlichschwarz L: . . .	. . .	. . .	F: dunkelolive L: . . .
F: bräunlich L: bordeauxrot	keine Veränderung	keine Veränderung	entfärbt
F: braun L: bordeauxrot	keine Veränderung	schwach blau	entfärbt

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Thiogenschwarz M konz. Baumwolle	. . .	. . .	. . .
Thiophenolschwarz T extra Baumwolle	F: schwarz L: schwach grau	F: unverändert L: . . .	F: unverändert L: . . .
Thiophenolschwarz 2 B extra Baumwolle	F: schwarz L: stumpf blau	F: unverändert L: . . .	F: unverändert L: . . .
Thioxinschwarz (*Oe*)	. . .	. . .	. . .
Pyrogenschwarz BD Baumwolle	F: unverändert L: schwach graublau	F: unverändert L: . . .	F: unverändert L: . . .
Pyrogenschwarz G Baumwolle	F: schwarz L: blau, beim Verdünnen stumpf graublau	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .
Pyrogengrau B Baumwolle	F: schwarz L: schwach graublau	F: schwarz L: . . .	F: schwarzbraun L: . . .
Diphenylschwarz, Base I	F: unverändert L: hellblau	—	sp. 1,16 unverändert
Diamineralschwarz B Baumwolle	blauviolett	bläulich	blau
Diamineralschwarz B nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ Baumwolle	blauviolett	bläulich	blau
Sambesischwarz Baumwolle	dunkelgrün	bräunlich	braun
Sambesischwarz entwickelt mit Nerogen Baumwolle	blauviolett	keine Veränderung	bläulich
Sambesischwarz D Baumw.: graublau	Faser und Lösung grün mit blauem Stich	Faser rötlichviolett	F: schmutzig braun L: bläulich
Sambesischwarz F Baumwolle: graublau	blauschwarz	geringe Veränderung	F: geringe Veränderung L: schwach bläulich
Sambesischwarz BR Baumw.: graublau	grün mit bläulichem Stich	keine Veränderung	geringe Veränderung
Sambesischwarz V (direkte Färbung) Baumwolle	F: schwarz L: stumpf blau, verdünnt hellblau	F: unverändert L: . . .	F: blauschwarz L: schwach rötlichblau
Sambesischwarz V mit m-Phenylendiamin entwickelt Baumwolle	F: schwarz L: oliv, beim Verdünnen neutralton	F: unverändert L: schwach rötlich	F: schwarz L: schwach rötlich
Sambesischwarz 2 G (direkte Färbung) Baumwolle	F: schwarz L: neutralton, beim Verdünnen blau	F: schwarz L: . . .	F: blauschwarz L: schwach grau
Sambesischwarz 2 G mit m-Phenylendiamin entwickelt Baumwolle	F: schwarz L: grünlichschwarz	F: schwarz L: schwach rötlich	F: schwarz L: schwach braun
Oxydiaminschwarz A Baumwolle	blau	keine Veränderung	keine Veränderung
Cubaschwarz R (Petersen) Baumwolle	blau	keine Veränderung	etwas blau

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
. . .	. . .	. . .	F: grünlichbraun L: . . .
F: unverändert L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: gelblichbraun L: . . .
F: unverändert L: schwach rötlichgrau	F: unverändert L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: gelblichbraun L: . . .
. . .	. . .	. . .	F: schmutzig grünbraun L: . . .
F: unverändert L: schwach rötlich	F: unverändert L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: gelbbraun L: . . .
F: schwarz L: stumpf rötlich braun	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .	F: hellgelblichbraun L: . . .
F: schwarzbraun L: schwach rötlichviolett	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .	F: schwach gelblichbraun L: . . .
sp. 1,42 unverändert	—	5% unverändert	unverändert
hellrotbraun	schwach hellblau	schwach bräunlich	zuerst lila, dann entfärbt
rotbraun	hellblau	schwach blau	entfärbt
magenta	schwach violett	schwach blau	entfärbt
dunkelrotbraun	keine Veränderung	keine Veränderung	entfärbt
blauviolett	färbt schwach graublau ab	färbt graublau ab	farblos
blaugrün, nach einiger Zeit rotbraun	färbt bläulich ab	geringe Veränderung	farblos
violett mit rötlichem Stich	färbt blau ab	färbt bläulich ab	schwach bläulichgrün
F: schwarz L: neutralton	F: schwarz L: stark grünblau	F: schwarz L: schwach grünblau	F: wird entfärbt L: . . .
F: schwarz L: braun	F: schwarz L: schwach blau	F: schwarz L: . . .	F: wird entfärbt L: . . .
F: schwarz L: stumpf dunkelgrün, beim Verdünnen braun	F: schwarz L: blaugrün	F: schwarz L: schwach blaugrün	F: schwach braungelb L: schwach gelb
F: schwarz L: schmutzig braun	F: schwarz L: schwach grünlichblau	F: schwarz L: . . .	F: schwach braungelb L: hellgelb
dunkelrot	F: dunkler L: schwach blau	F: dunkler L: schwach blau	entfärbt
rotbraun	schwach violett	schwach violett	entfärbt

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Indanthren Baumwolle	F: schmutzig braungrün L: schwach bräunlich	F: unverändert L: . . .	F: unverändert L: . . .
Diazoblau Baumwolle	blau	keine Veränderung	graublau
Glycinblau Baumwolle	blau	etwas blauer	violett
Azoschwarzblau Baumwolle	blauer	blauer	violetter
Phenaminblau Baumwolle	grün	geringe Veränderung	etwas schwächer
Erié-Blau GG Baumwolle	grünblau	keine Veränderung	grünblau
Titan-Como B Baumwolle (*R*)	F: fleischfarben L: . . .	. . .	F: graublau L: . . .
Trisulfonblau B Baumwolle	grünblau	geringe Veränderung	dunkler
Trisulfonblau R Baumwolle	grünblau	geringe Veränderung	dunkler
Trisulfonviolett B Baumwolle	dunkelblau	geringe Veränderung	violetter
Oxaminblau RRR Baumwolle	dunkelblaugrün	geringe Veränderung	dunkler
Oxaminviolett Baumwolle	dunkelblau	geringe Veränderung	dunkler
Sambesiindigblau Baumwolle	blaugrün	keine Veränderung	F: violett L: schwach violett
Sambesiindigblau mit β-Naphthol entwickelt Baumwolle	blaugrün	keine Veränderung	keine Veränderung
Diaminogen mit β-Naphthol Baumwolle	violettschwarz	keine Veränderung	blau
Diaminogenblau BB Baumwolle	blauviolett	keine Veränderung	F: etwas blauer L: schwach blau
Diaminogenblau BB mit β-Naphthol entwickelt Baumwolle	rötlichgrau	keine Veränderung	F: etwas blauer L: schwach weinrot
Diamineralblau R Baumwolle	F: blaugrün L: blaugrün	etwas blauer	etwas blauer
Diamineralblau R nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$ Baumwolle	F: blau L: blau	keine Veränderung	schwach violett
Naphthamintiefblau R Baumwolle (*K*)	F: reinblau L: . . .	F: violettblau L: . . .	F: violettblau L: . . .
Naphthaminindigo RE Baumwolle (*K*)	F: reinblau L: . . .	F: blauviolett L: . . .	F: blauviolett L: . . .
Benzoindigoblau Baumwolle (*By*)	F: blaugrün L: . . .	unverändert	F: etwas heller L: . . .
Triazolblau R (direkte Färbung) Baumwolle (*O*)	F: blaugrün L: . . .	. . .	. . .
Benzoschwarzblau G Baumwolle	F: grün L: schwach blau	keine Veränderung	F: grüner L: farblos

$HNO_3s = 1{,}40$	$NH_3s = 0{,}91$	10% NaOH	$SnCl_2 + HCl$
F: gelb L: schwach gelblich	F: unverändert L: . . .	F: blaß blaugrün L: . . .	F: unverändert L: . . .
braunrot	geringe Veränderung	geringe Veränderung	rasch rosa werdend
grün	etwas röter	etwas röter	violett, langsam entfärbend
schmutzig braunrot	geringe Veränderung	violettschwarz	blauviolett
violettrot	geringe Veränderung	schwächer	farblos
braungelb	violettblau	violettblau	entfärbt
F: grau L: . . .	F: entfärbt L: . . .	F: heliotrop L: . . .	. . .
rötlich	violett	violett	violett
rötlich	geringe Veränderung	violett	violett
rötlichbraun	violett	violett	schwach violett
rot	violett	violett	schwach violett
schmutzig violett	röter	röter	schwach violett
karminrot	F: geringe Veränderung L: violett	färbt rötlich ab	entfärbt
hellrotbraun	keine Veränderung	keine Veränderung	entfärbt
rot	violetter	blauer	farblos
schwach braunrot	F: geringe Veränderung L: schwach blau	F: violett L: schwach violett	entfärbt
hellbraun	F: dunkler L: schwach rötlich	F: etwas blauer L: rotviolett	entfärbt
hellrotbraun	F: schwach violett L: schwach violett	F: schwach violett L: schwach violett	lila
dunkelrotbraun	keine Veränderung	schwach violett	entfärbt
F: langsam entfärbt L: bräunlich	keine Veränderung	F: rötlichblau L: . . .	F: hellblauviolett L: rötlich
F: langsam entfärbt L: rötlich	keine Veränderung	F: graublau L: . . .	F: blauviolett L: . . .
F: langsam entfärbt L: bräunlich	F: etwas dunkler L: schwach blau	F: dunkelgraublau L: . . .	F: heller L: . . .
F: grünlichgrau L: . . .	. . .	F: etwas dunkler L: . . .	F: etwas heller L: . . .
bräunlichrot	F: keine Veränderung L: . . .	F: etwas dunkler L: farblos	entfärbt

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Benzoschwarzblau R Baumwolle	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Azoviolett Baumwolle	F: grünblau L: blau	blau	F: blau L: farblos
Azomauve Baumwolle	F: grünblau L: . . .	heller	F: blau L: . . .
Kongokorinth G Baumwolle	F: tiefblau L: blau	blau	F: blau L: farblos
Kongokorinth B Baumwolle	F: tiefblau L: blau	violett	F: rötlichblau L: farblos
Schwefelkorinth B Baumwolle (*A*)	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: blaugrün
Heliotrop 2 B Baumwolle	F: violett L: violett	wenig Veränderung	F: blauer L: farblos
Diaminviolett N Baumwolle	F: grünblau L: schwach grünblau	etwas blauer	F: blauer L: farblos
Tronaviolett B Baumwolle (*By*)	F: dunkelfleischfarben L: . . .	unverändert	F: bläulichrosa L: . . .
Triazolviolett R (direkte Färbung) Baumwolle (*O*)	F: tiefblau L: beim Verdünnen bläulichrosa	. . .	F: tiefblau L: . . .
Azoblau Baumwolle	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Benzoazurin G Baumwolle	F: grünblau L: blau	röter	F: wenig Veränderung L: . . .
Benzoazurin 3 G Baumwolle	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: dunkler L: farblos
Naphthogenblau 4 R (direkte Färbung) Baumwolle (*A*)	F: schwarz, beim Verdünnen blauviolett L: . . .	F: violettblau L: . . .	F: blaugrün, beim Verdünnen violett L: gelblich, beim Verdünnen rosa
Naphthogenblau 4 R mit β-Naphthol entwickelt Baumwolle (*A*)	F: schwarz, beim Verdünnen blauviolett L: . . .	F: violettblau L: . . .	F: dunkelblau, beim Verdünnen violett L: . . .
Brillantazurin 5 G Baumwolle	F: blaugrün L: hellgrün	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Sulfonazurin Baumwolle	F: violett L: violett	wenig Veränderung	F: schmutzig violett L: . . .
Diamintiefschwarz SS Baumwolle	blauschwarz	geringe Veränderung	blauviolett
Diaminblau 3 R Baumwolle	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: dunkler L: farblos
Diaminblau oder Benzoblau BX, 2B, 3B Baumwolle	F: grünblau L: blau	röter	F: violett L: farblos
Diaminblau 6 G Baumwolle	F: schmutzig olivgrau L: . . .	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Chicagoblau B Baumwolle	F: grünblau L: grünblau, beim Verdünnen violett	keine Veränderung	F: keine Veränderung L. . . .
Melantherin JH Baumwolle	F: blauschwarz, beim Verdünnen violett L: blau, beim Verdünnen rotviolett	F: etwas dunkler L: . . .	F: wenig verändert L: . . .

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2 + HCl$
hellbraun	F: violett L: schwach rosa	F: rotviolett L: farblos	entfärbt
rot	F: karmoisin L: . . .	F: karmoisin L: farblos	entfärbt
. . .	F: etwas röter L: . . .	F: röter L: . . .	entfärbt
braun	F: lebhafter L: rosa	F: röter L: farblos	entfärbt
braun	F: viel röter L: rosa	F: viel röter L: farblos	entfärbt
F: dunkelbraun L: blaugrün	F: dunkelviolett L: . . .	F: schwarzviolett L: . . .	F: hellolive L: . . .
rotorange	F: wenig Veränderung L: . . .	F: karmoisin L: farblos	entfärbt
braun	F: röter L: . . .	F: röter L: farblos	entfärbt
F: rosa, beim Verdünnen entfärbt L: beim Verdünnen rosa	F: lila L: lila	F: blaurosa L: . . .	F: entfärbt L: . . .
F: schmutzig rot L: . . .	F: etwas rotstichiger L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .	F: blau L: . . .
orange	F: rotviolett L: rosa	F: fuchsinrot L: rosa	entfärbt
hellbraun	F: rotviolett L: rosa	F: karmoisin L: schwach rosa	entfärbt
orange	F: violett L: rosa	F: rotviolett L: rosa	entfärbt
F: rötlichbraun, beim Verdünnen rotviolett L: . . .	F: dunkelviolettblau L: lila	F: rotviolett L: . . .	F: blaugrün L: . . .
F: rötlichbraun, beim Verdünnen rotviolett L: . . .	F: dunkelviolettblau L: . . .	F: violett L: . . .	F: dunkelblaugrau L: . . .
karmoisin	F: rotviolett L: farblos	F: rotviolett L: farblos	entfärbt
gelb	F: keine Veränderung L: . . .	F: keine Veränderung L: . . .	entfärbt
braunrot	dunkler	violett	farblos
orangegelb	F: rotviolett L: rosa	F: fuchsinrot L: rosa	entfärbt
hellbraun	F: violett L: farblos	F: rotviolett L: farblos	entfärbt
gelb	F: wenig Veränderung L: . . .	F: röter L: farblos	hellviolett
hellrot	F: keine Wirkung L: . . .	F: wenig Wirkung L: . . .	entfärbt
F: dunkelgrau L: stumpf grau	F: etwas dunkler L: schwach bläulich	F: dunkler L: schwach rötlich-violett	F: wenig verändert L: . . .

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10% H_2SO_4	konz. HCl
Melanogenblau B Baumwolle	F: schwärzlich L: schwach grau	F: schwärzlich L: . . .	F: schwärzlich L: gelblich
SchwefelblauL extra[1]) Baumwolle	F: schwarzblau L: blau, beim Verdünnen rötlich	F: schwarz L: . . .	F: bräunlich L: . . .
Immedialreinblau Baumwolle	F: dunkelblau L: blau	F: unverändert L: . . .	F: heller blau L: blau
Pyrogenblau R Baumwolle	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .	F: dunkelrötlichblau L: . . .
Pyrogendirektblau, rötlich Baumwolle	F: blauschwarz L: blau, beim Verdünnen rotviolett	F: schwarz L: . . .	F: blauschwarz L: . . .
Schwefelindigo B mit $K_2Cr_2O_7 + CuSO_4$ und Essigsäure nachbehandelt Baumwolle (*A*)	F: schwarz L: . . .	F: violettschwarz L: . . .	F: grauschwarz, beim Verdünnen Farbe zurück L: . . .
Immedialdirektblau OD Baumwolle (*C*)	F: schwarzblau L: blau	F: braunschwarz L: . . .	F: violettschwarz L: blaugrün
Gelbe und orange Farben			
Gelbholz mit Chrombeize Wolle	F: dunkelgelb, rotbraun werdend L: gelb	wenig Veränderung	lebhafter
Querzitron mit Chrombeize Wolle	F: grüngelb, braun werdend L: gelb	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: gelb
Wau mit Zinnbeize Wolle	F: dunkler L: gelb	. . .	F: heller und lebhafter L: gelb
Kreuzbeeren mit Zinnbeize Wolle	F: braun L: gelb	wenig Veränderung	F: sehr wenig Veränderung L: gelb
Fisetholz mit Chrombeize Wolle	F: orange, beim Stehen gelb L: gelb	. . .	F: dunkler L: gelb
Kurkuma Wolle	rotbraun	. . .	F: terracotta, braun werdend L: hellrot
Galloflavin mit Chrombeize Wolle	mißfarbig	wenig Veränderung	F: grüner L: hellgelb
Alizaringelb A mit Chrombeize Wolle	F: stumpf dunkelgelb L: schwach gelb	. . .	F: wenig Veränderung L: . . .
Walkgelb mit Chrombeize Wolle	F: lebhaft rotorange L: rotorange, beim Verdünnen hellgelb	keine Veränderung	F: karmoisin L: rotorange
Anthracengelb mit Chrombeize Wolle	F: stumpf dunkelmarron L: schmutzig braunmarron	viel dunkler, (braun)	F: sehr dunkelpurpur L: . . .
Flavazol mit Chrombeize Wolle	F: lebhaft scharlach L: orange	scharlach	F: karmoisin L: gelb
Diamantgelb G mit Chrombeize Wolle	F: dunkelorangerot L: . . .	hellrotbraun	F: dunkelorange L: hellgelb
Patentfustin mit Chrombeize Wolle	F: braunrot L: rot	dunkler	F: braunrot L: schwach gelb
Alizarinorange mit Chrombeize Wolle	F: dunkler L: hellbraun	F: wenig Veränderung L: etwas dunkler	F: heller L: gelb

[1]) Siehe auch: Notiz zur Diagnose reinblauer Schwefelfarbstoffe von Dr. A. Lüttring

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
F: braun L: hellbraunrot	F: bläulichschwarz L: . . .	F: bläulichschwarz L: . . .	F: hellbraun L: schwach gelblich-braun
F: schwarz L: schwach braunrot	F: blauschwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .	F: hellgelb L: . . .
F: rötlichviolett L: rötlich	F: blau L: schwach grünblau	F: etwas dunkler blau L: schwach blau	F: sofort entfärbt L: . . .
F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .	F: hellgelblich L: . . .
F: schwarz, beim Verdünnen graugrün L: rötlichbraun	F: schwarz L: . . .	F: blauschwarz L: . . .	F: hellgelblich L: . . .
F: schwarz L: beim Verdünnen violett	F: dunkler L: . . .	. . .	F: schmutzig hellgelb L: bräunlich
F: schwarz L: . . .	. . .	. . .	F: schmutzig hellgrün L: . . .
dunkelbraun	dunkler	F: etwas dunkler L: schwach gelb	lebhafter
gelb	F: brauner L: gelb	F: etwas dunkler L: gelb	wenig Veränderung
hellbraun	braun	F: orange L: gelb	röter
gelb	brauner	F: brauner L: gelb	lebhafter
braungelb	F: orange L: gelb	F: rotbraun L: gelb	gelber
gelb	F: scharlach L: orange	F: scharlach L: orange	rotbraun
stumpf gelb	F: wenig Veränderung L: farblos	F: etwas dunkler L: hellgelb	heller
grüngelb	F: dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	. . .
orange	F: röter L: . . .	F: brauner L: lebhaft gelb	entfärbt
orangegelb mit dunkelpurpurnem Rand	F: etwas dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	. . .
lebhaft scharlach	keine Veränderung	keine Veränderung	scharlach
lebhaft orangerot	F: etwas dunkler L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .	hellrotbraun
stumpf rot	F: dunkelbraun L: hellbraun	F: dunkelbraun L: hellbraun	terracotta
schmutzig gelb	F: röter L: . . .	F: röter L: . . .	wenig Wirkung

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Tuchorange mit Chrombeize Wolle	F: dunkelviolett L: tiefviolett	dunkler	F: dunkelviolett L: . . .
Metachromgelb D Wolle, Chrombeize (*A*)	F: dunkelbraun, beim Verdünnen hellbraun L: rötlich	F: etwas dunkler L: . . .	F: dunkelbraun, beim Verdünnen grünstichgelbbraun L: . . .
Metachromgelb RD Wolle, Chrombeize (*A*)	F: dunkelbraun, beim Verdünnen hellbraun L: rötlichviolett	F: gelbbraun L: . . .	F: dunkelbraun, beim Verdünnen gelbgrün L: . . .
Metachromgelb 2 RD Wolle, Chrombeize (*A*)	F: dunkelbraun, beim Verdünnen hellbraun L: rotviolett	F: gelbbraun L: . . .	F: dunkelbraun, beim Verdünnen bräunlichgelb L: . . .
Beizengelb Wolle	rot	keine Veränderung	rotbraun
Walkgelb R mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt Wolle (*L*)	F: orangerot L: . . .	. . .	F: kirschrot L: . . .
Janusgelb R Baumwoll, Wolle, Seide	kirschrot	keine Veränderung	rot
Pikrinsäure Wolle	F: mißfarbig, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: beim Verdünnen gelb	F: wenig Veränderung L: hellgelb	F: entfärbt L: . . .
Naphtholgelb Wolle	F: entfärbt L: . . .	heller	F: entfärbt L: . . .
Naphtholgelb S Wolle	F: brauner L: farblos	heller	F: entfärbt L: . . .
Aurantia Wolle	F: entfärbt L: . . .	heller	F: entfärbt L: . . .
Echtgelb G Wolle	F: lebhaft terracotta L: gelb	F: orange, beim Stehen lebhaft scharlach L: rosa	F: scharlach L: rot
Azoflavin Wolle	F: rotviolett L: . . .	dunkler	F: rotviolett L: karmoisin
Metanilgelb Wolle	F: dunkelpurpur L: . . .	braunrot, purpur werdend	F: lebhaft purpur L: rötlichpurpur
Jaune solide N Wolle	F: schmutzig grün, beim Verdünnen violett L: beim Verdünnen violett	F: marron L: violett	F: rotviolett L: rotviolett
Methylorange Wolle	F: karmoisin L: . . .	karmoisin	F: karmoisin L: rosa
Tropäolin 00 Wolle	F: dunkelblauviolett L: violett	dunkelmarron	F: dunkelrotviolett L: tiefrotviolett
Orange II Wolle	F: lebhaft scharlach, karmoisin werdend L: scharlach	. . .	F: Scharlach bis karmoisin L: rosa
Orange G Wolle	F: karmoisin L: rot	wenig Wirkung	F: scharlach L: rosa
Orange GT Wolle	F: lebhaft karmoisin L: karmoisin	. . .	F: lebhaft rot L: rosa
Orange R Wolle	F: karmoisin L: rot	. . .	F: scharlach L: rosa
Croceïnorange Wolle	F: orangegelb L: rot	lebhafter	F: rot L: rot
Tartrazin Wolle	F: dunkler L: lebhaft gelb	keine Veränderung	F: etwas dunkler L: gelb

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2 + HCl$
schmutzig rot mit dunkelviolettem Rand	F: etwas dunkler L: hellrosa	F: dunkler L: . . .	. . .
F: dunkelrot, beim Verdünnen gelb L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: orangerot L: . . .	F: grünlichbraun L: . . .
F: dunkelbraunrot, beim Verdünnen gelb L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: orange L: . . .	F: grünlichdunkelbraun L: . . .
F: dunkelbraunrot, beim Verdünnen orange L: rötlich	F: unverändert L: . . .	F: gelbrot L: . . .	F: tiefdunkelbraungrünlich L: . . .
braunrot	geringe Veränderung	orange	röter
F: kirschrot L: . . .	. . .	F: goldgelb L: . . .	F: orange L: . . .
kirschrot	färbt schwach gelb ab	rot	Baumwolle: farblos, Wolle: gelblich, Seide: gelblich
strohgelb	F: orange L: gelb	F: orange L: gelb	heller
. . .	F: blasser L: gelb	F: wenig Veränderung L: gelb	entfärbt
brauner	F: lebhafter L: gelb	F: wenig Veränderung L: gelb	entfärbt
. . .	F: orange L: . . .	F: orangerot L: . . .	. . .
gelb, mit lebhaft rotem Rand	F: wenig Wirkung L: gelb	F: dunkler L: gelb	entfärbt
rot mit purpurnem Rand	F: wenig Wirkung L: . . .	F: grüner und dunkler L: . . .	heller
rot mit purpurnem Rand	F: wenig Wirkung L: . . .	F: lebhafter L: . . .	braun, purpur werdend
gelb mit orange und marron Rand	F: lebhafter L: . . .	. . .	. . .
gelb mit karmoisin Rand	F: keine Wirkung L: . . .	F: wenig Wirkung L: . . .	. . .
rot mit marron Rand	F: lebhafter L: . . .	F: lebhafter L: . . .	dunkler
gelb mit scharlach Rand	F: dunkler L: hellorange	F: stumpf scharlach L: . . .	. . .
gelb mit rotem Rand	F: keine Wirkung L: . . .	F: terrakotta L: . . .	entfärbt
. . .	. . .	F: dunkler L: . . .	. . .
gelb mit rotem Rand	. . .	F: terrakotta L: . . .	. . .
. . .	F: etwas dunkler L: . . .	F: brauner L: . . .	entfärbt
orange	F: lebhafter L: hellgelb	F: röter L: lebhaft gelb	heller, langsam entfärbt

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Flavazin S Wolle (*H*)	F: etwas dunkler L: . . .	unverändert	F: dunkler L: gelb
Walkgelb O Wolle	F: dunkelkarmoisin, beim Verdünnen gelb L: bläulichrot	etwas dunkler	F: stumpf karmo... L: karmoisin
Chinolingelb Wolle	F: stumpf rotgelb L: schwach gelb	. . .	F: bernsteingelb L: schwach gelb
Uranin (Fluoresceïn) Wolle	F: grüngelb L: grüngelb	F: heller L: gelb	F: lebhafter L: gelb
Phosphin Wolle	F: schmutzig grüngelb L: hellgelb	orange	F: lebhafter un... L: gelb
Chrysoidin R Wolle	F: gelbbraun L: gelb	orange	F: scharlach L: rosa
Thioflavin S Wolle	F: braun, beim Stehen farblos L: . . .	heller	F: entfärbt L: . . .
Resoflavin Wolle	F: unverändert L: schmutzig gelbgrün	unverändert	heller
Pyraminorange 3 G Wolle	gelbbraun	bräunlich	braun
Phenoflavin DFL Wolle	braungelb	keine Veränderung	rot
Akridingelb Wolle	grüngelb	geringe Veränderung	rot
Akridinorange Wolle	grüngelb	röter	grüngelb
Aurazin G Tannierte Baumwolle (*By*)	F: kanariengelb L: . . .	F: orange L: . . .	F: etwas heller L: gelb
Benzoflavin Baumwolle	F: viel heller L: . . .	keine Wirkung	F: orange L: . . .
Auramin O Baumwolle	F: olivgelb L: beim Verdünnen gelb	heller	F: heller L: . . .
Auramin G Baumwolle	F: braun L: beim Verdünnen gelb	heller	F: entfärbt L: . . .
Thioflavin T Baumwolle	F: hellrot L: farblos	orange	F: heller L: gelb
Neuphosphin G Baumwolle	brauner	keine Veränderung	brauner
Flavophosphin GO Baumwolle tanniert (*H*)	F: hellgelb L: gelblich	F: . . . L: schwach rosa	F: gelb L: . . .
Rheonin A Baumwolle	gelblichgrün	keine Veränderung	schmutzig braun...
Tanninorange R Baumwolle	rot	F: röter L: hellgelbrot	blaustichigro...
Tanninorange B Baumwolle	rotviolett	färbt orange ab	tiefrot
Alizaringelb A Baumwolle	schmutzig gelbgrün	keine Veränderung	schwächer
Chrysamin G Baumwolle	F: karmoisin L: rotviolett	blasser	F: stumpf karmo... L: farblos
Chrysamin R Baumwolle	F: rotviolett L: . . .	heller	F: blauviolett L: . . .

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2 + HCl$
F: goldgelb L: . . .	F: schwefelgelb L: . . .	F: etwas heller L: gelb	F: goldgelb L: . . .
rot mit tiefmarron Rand	F: lebhafter L: . . .	. . .	entfärbt
. . .	F: keine Veränderung L: . . .	F: stumpfer L: . . .	etwas lebhafter
wenig Veränderung	F: röter L: tiefgelb mit starker grüner Fluoreszenz	F: orangegelb L: gelb mit starker Fluoreszenz	wenig Veränderung
wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .	F: gelb L: . . .	beinahe entfärbt
orangerot	F: gelber L: . . .	F: tiefer L: . . .	orange
. . .	F: heller L: . . .	F: viel heller, beim Stehen farblos L: . . .	lebhafter
rotbraun	unverändert	fast entfärbt	hellgelb
dunkelrotbraun	unverändert	röter	entfärbt
rot	röter	röter	schwächer
braun	geringe Veränderung	schwach gelb	röter
gelb	grünlichgelb	grünlichgelb	gelblich abfärbend
F: orange, beim Verdünnen entfärbt L: . . .	F: . . . L: gelb	F: goldgelb L: . . .	F: orange L: . . .
. . .	F: heller L: . . .	F: heller L: . . .	entfärbt
bräunlich	F: heller L: . . .	F: heller L: . . .	entfärbt
strohgelb	F: röter L: hellbraun	F: beinahe entfärbt L: hellrot	entfärbt
braun	F: keine Wirkung L: . . .	F: keine Wirkung L: . . .	braun
braunrot	geringe Veränderung	dunkler	farblos
F: gelb L: gelb	F: etwas gelbstichiger L: . . .	F: etwas gelbstichiger L: . . .	F: etwas gelbstichiger L: . . .
schmutzig gelbgrün	geringe Veränderung	heller	schwächer
gelblicheres Orange	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: schwach gelbrot	entfärbt
rot	brauner	brauner	langsam farblos
gelblich	brauner	brauner	farblos
rotbraun	F: orange L: . . .	F: orange L: . . .	entfärbt
. . .	F: orange L: . . .	F: rosa L: . . .	entfärbt

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Kresotingelb G Baumwolle	F: rotviolett L: violett	gelb	F: rotviolett L: farblos
Diamingelb N Baumwolle	F: rotviolett L: violett	heller	F: rotviolett L: . . .
Karbazolgelb Baumwolle	F: dunkelgrünblau L: blau	olivgrün	F: stumpf violett L: farblos
Brillantgelb Baumwolle	F: rotviolett L: rot	brauner	F: rotviolett L: . . .
Pyraminorange Baumwolle	braungelb	keine Veränderung	röter
Chrysophenin Baumwolle	F: rotviolett L: violett	wenig Veränderung	F: violett L: farblos
Hessisch Gelb Baumwolle	F: karmoisin L: . . .	blasser	F: grau L: . . .
Kurkumin S Baumwolle	F: rotbraun L: . . .	heller	F: stumpfer L: . . .
Naphthamingelb 2 G Baumwolle (*K*)	F: rot L: beim Verdünnen gelb	unverändert	F: schmutzig grün, beim Verdünnen ursprüngliche Farbe L: . . .
Naphthaminorange 2R Baumwolle (*K*)	F: blau L:	F: rotbraun L: . . .	F: dunkelblaugrün, beim Verdünnen ursprüngliche Farbe L: beim Verdünnen gelblich
Arnikagelb Baumwolle (*G*)	F: dunkelkarminrot L: karmin	F: gelbbraun L: . . .	F: tiefblauviolett, beim Verdünnen kehrt die Farbe zurück L: . . .
Thiazol-oderClayton-Gelb Baumwolle	F: bräunlich L: farblos	orange	F: orange L: farblos
Primulin Baumwolle	F: stumpfer L: hellgelb	orange	F: orange L: gelb
Primulin mit Resorcin entwickelt Baumwolle	F: karmoisin L: rot	röter	F: dunkelrot L: rot
Alkaligelb R Baumwolle	rot	orange	braunrot
Oriol Baumwolle	rot	geringe Veränderung	rot
Direktgelb R Baumwolle	rot	keine Veränderung	schmutzig gelbbraun
Diamingoldgelb Baumwolle	violett	keine Veränderung	violett
Diaminechtgelb A Baumwolle	rot	keine Veränderung	braungelb
Mimosa Baumwolle	F: stumpf dunkelgelb L: . . .	orange	F: orange L: . . .
Kongoorange R Baumwolle	F: tiefblau L: blau	braun	F: violett L: . . .
Benzoorange R Baumwolle	F: blau L: blau	grünblau	F: blau L: farblos
Toluylenorange R Baumwolle	F: braun L: braun	rot	F: dunkelrot L: . . .
Mikadoorange Baumwolle	F: blau L:	gelber	F: hellolive L: . . .

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
violett	F: orange L: farblos	F: rot L: rosa	entfärbt
violett	F: orange L: farblos	F: rotorange L: schwach rosa	entfärbt
karmoisin	F: etwas röter L: farblos	F: rotorange L: rosa	entfärbt
dunkelpurpur	F: scharlach L: rosa	F: scharlach L: rosa	entfärbt
blau	lebhafter	lebhafter	rötlich, fast farblos
violett	F: keine Veränderung L: . . .	F: keine Veränderung L: . . .	entfärbt
stumpfkarmoisin	F: orange L: . . .	F: scharlach L: . . .	entfärbt
. . .	F: röter L: . . .	F: röter L: . . .	. . .
F: stumpf grünlichgelb, beim Verdünnen ursprüngl. Farbe L: . . .	F: schmutzig gelb, beim Verdünnen ursprüngl. Farbe L: gelblich	F: schmutzig gelb L: . . .	F: etwas dunkler grünlichgelb L: . . .
F: dunkelblaugrau, beim Verdünnen kehrt die Farbe zurück L: . . .	F: etwas heller L: rötlich	F: rot L: . . .	F: entfärbt L: . . .
F: dunkelrotbraun L: beim Verdünnen bräunlich	F: orange L: schwach gelb	F: orange L: . . .	F: gelbbraun L: . . .
entfärbt	F: orange L: farblos	F: scharlach L: farblos	entfärbt
gelb	F: keine Wirkung L: . . .	F: orange L: . . .	gelb
dunkelrot	F: dunkler L: . . .	F: dunkelkarmoisin L: . . .	dunkelrot
gelbrot	lebhafter	rot	fast farblos
rot	orange	rot	fast farblos
schmutzig gelbbraun	lebhafter	röter	gelblich, fast farblos
rotviolett	geringe Veränderung	geringe Veränderung	farblos
braungelb	röter	röter	schwächer
. . .	F: orange L: . . .	F: orangerot L: . . .	. . .
karmoisin	F: keine Wirkung L: . . .	F: keine Wirkung L: . . .	karmoisin
braun	F: scharlach L: farblos	F: karmoisin L: farblos	braun
. . .	F: keine Wirkung L: . . .	F: röter L: farblos	. . .
schmutzig olive	F: keine Wirkung L: . . .	F: wenig Wirkung L: . . .	schmutzig olive

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HC.
Dianilgelb R Baumw.	bräunlich	orange	hellgelb
Pyrogengelb M Baumwolle	F: etwas dunkler L: gelb	F: heller braungelb L: . . .	F: bräunlichgelb L: schwach gelb
Schwefelgelb R extra Baumwolle (*A*)	F: heller L.: . . .	. . .	. . .
Pyrolbronze G Baumwolle (*L*)	. . .	. . .	F: heller L: . . .
Pyrolbronze GGG Baumwolle (*L*)	. . .	. . .	F: heller L: . . .
Pyrolgelb G Baumwolle (*L*)	F: heller L: . . .	. . .	. . .
Grüne Farben.			
Alizaringrün mit Chrombeize Wolle	F: tiefblau L: blau	etwas blauer	F: röter L: rosa
Diamantgrün mit Chrombeize Wolle	F: blauer L: grünblau	lebhafter	F: blauer L: schwach gelb
Azogrün mit Chrombeize Wolle	F: hellbraun L: schmutzig gelb	. . .	F: hellbraun L: schmutzig gelb
Gambin mit Eisenbeize Wolle	F: stumpf olivgrün L: braun	keine Wirkung	F: oliv L: lebhaft gelb
Dioxin mit Eisenbeize Wolle	F: sehr dunkelgrün L: grünschwarz, beim Verdünnen gelb	dunkler	F: dunkelrotbraun L: rotbraun
Gallanilgrün	bordeauxrot	keine Veränderung	violettrot
Indalizaringrün Wolle mit Fluorchrom gebeizt (*D*)	F: dunkelkarmin, beim Verdünnen entfärbt L: hellkarmin, beim Verdünnen dunkler	. . .	F: rotviolett, beim Verdünnen bläulicher L: karmin
Janusgrün GG Baumwolle, Wolle, Seide	moosgrün	blau	grün
Janusgrün B Baumwolle, Wolle, Seide	moosgrün	keine Veränderung	grün
Wollgrün S Wolle	gelbgrün	keine Veränderung	braungelb
Walkgrün	gelb	keine Veränderung	fast farblos
Naphtholgrün Wolle	dunkelblaugrün, allmählich zerstört	keine Veränderung	schwach blau
Chromgrün Wolle mit Fluorchrom gebeizt (*By*)	F: gelbgrün L: . . .	unverändert	F: hellbraungelb L: . . .
Chrompatentgrün A Wolle	dunkelgrün, allmählich zerstört	keine Veränderung	F: geringe Veränderung L: schwach violett
Domingochromgrün W nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$ Wolle (*L*)	F: rötlichbraun L: . . .	. . .	F: rötlichbraun L: . . .
Lichtgrün (gelblich) Wolle	F: orange L: gelb	lebhafter	F: orange L: schwach gelb

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
hellgelb	kirschrot	kirschrot	entfärbt
F: heller gelb L: gelb	F: wenig verändert L: . . .	F: wenig verändert L: . . .	F: zuerst dunkler braungelb, nach und nach heller L: schwach gelb
tiefer	. . .	. . .	gelborange
. . .	. . .	. . .	. . .
. . .	. . .	. . .	. . .
F: tiefer L: . . .	F: etwas heller L: . . .	F: etwas tiefer L: . . .	F: tiefer L: . . .
braun mit purpurnem Rand	F: grüner L: . . .	F: grüner L: . . .	grau
rot mit grünem Rand	F: keine Wirkung L: . . .	F: keine Wirkung L: . . .	wenig Veränderung
gelb mit orangem Rand	F: beinahe entfärbt L: . . .	F: viel gelber L: . . .	viel gelber
tiefrot mit gelbbraunem Rand	F: keine Wirkung L: . . .	F: keine Wirkung L: . . .	wenig Veränderung
. . .	F: dunkelbraun L: braun	F: sehr dunkelrotbraun L: rot	. . .
braungelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	lebhafter
F: hellgelbbraun L: . . .	F: dunkler L: . . .	F: dunkelblaugrün L: . . .	F: heller L: . . .
Baumwolle: bläulichgrün, Wolle: grün, dann hellblau, Seide: bläulichgrün	keine Veränderung	etwas dunkler	Baumwolle: farblos, Wolle: blau, Seide: schwach rötlich
Baumwolle: bläulichgrün, Wolle: bläulichgrün, Seide: gelblichgrün	blaugrün	blau	Baumwolle: gelblich, Wolle: gelblichgrün, Seide: schwach rosa
braungelb	blauer	blauer	geringe Veränderung
gelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	grüner
dunkelrotbraun	schwach bläulich	schwach blau, langsam zerstört	entfärbt
F: gelbbraun, beim Verdünnen schwefelgelb L: . . .	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	unverändert
hellrotbraun	schwach blau	blau, langsam zerstört	entfärbt
F: karmin L: . . .	. . .	F: braun L: . . .	. . .
gelb mit lebhaft orangem Rand	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	lebhafter

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Lichtgrün (bläulich) Wolle	F: rotbraun L: schmutzig gelb	. . .	F: braun L: hellbraun
Guinea-Grün Wolle	F: gelbbraun L: . . .	. . .	F: gelbgrün L: . . .
Guinea-Echtgrün B Wolle (*A*)	F: grasgrün, dann grünlichgelb, zuletzt gelb L: . . .	F: wird langsam etwas gelbstichiger L: . . .	F: gelb L: . . .
Echtgrün (bläulich) Wolle	F: schmutzig gelb L: . . .	. . .	F: bernsteingelb L: . . .
Cyanolgrün 6 G Wolle (*C*)	F: moosgrün, dann schmutzig gelb L: . . .	. . .	F: schmutzig orang. beim Verdünnen Farbe zurück L: schwach orang.
Malachitgrün Wolle	F: gelb, beim Verdünnen grün L: gelb	dunkler	F: lebhaft orange, am Verdünnen grün L: gelb
Brillantgrün Wolle	F: rot, beim Verdünnen grün L: rot	heller	F: lebhaft gelb, am Verdünnen grün L: gelb
Azingrün Wolle	F: schmutzig braun L: . . .	. . .	F: violett L: . . .
Naphthalingrün Wolle	dunkelgelb langsam zerstört	allmählich gelb	rötlichgelb
Alizarin-Cyaningrün E Wolle	grünlichblaugrau	keine Veränderung	grau
Alizarindunkelgrün W mit $K_2Cr_2O_7$ und Weinstein Wolle	F: geringe Veränderung L: rötlich	keine Wirkung	F: geringe Veränderung L: schwach rötlich
Italienergrün Baumwolle	dunkler	keine Veränderung	dunkler
Pyrogengrün B Baumwolle	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .	F: schwarz L: . . .
Pyrogenolive N Baumwolle	F: etwas dunkler L: schwach olive	F: wenig verändert L: . . .	F: etwas heller L: . . .
Schwefelgrün G extra Baumwolle (*A*)	F: schwarz L: . . .	F: dunkelgrün L: . . .	F: dunkelgraublau L: . . .
Benzo-Olive Baumwolle	blauschwarz	keine Veränderung	blau
Diamingrün B Baumwolle	blauschwarz	keine Veränderung	blauschwarz
Eboligrün B Baumwolle (*L*)	F: blauviolett L: blauviolett	F: etwas dunkler L: . . .	F: tiefblauviolett, am Verdünnen schwarzgrau L: . . .
Rote Farben.			
Rotholz (Brasilienholz) mit Alaunbeize Wolle	F: rötlichbraun L: braun	beim Stehen karmoisin	F: rot L: rosa
Rotholz (Brasilienholz) mit Chrombeize Wolle	F: grünlichbraun L: gelb	wenig Veränderung	F: dunkelkarmoisin L: . . .
Sandelholz mit Chrombeize Wolle	F: braun L: braun	keine Veränderung	F: brauner L: . . .

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2 + HCl$
rotgelb	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	. . .
rotgelb	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	. . .
F: gelb L: . . .	F: heller L: . . .	F: heller L: . . .	F: etwas heller L: . . .
grüngelb	. . .	F: grüner L: . . .	heller und grüner
F: gelbrot L: gelblich	F: reinblau L: . . .	F: reinblau L: . . .	F: heller L: . . .
rot	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	. . .
gelbrot	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	gelber
braun	. . .	F: dunkler L: . . .	lebhafter
hellgelb	allmählich entfärbt	entfärbt	orange
bräunlichgelb	keine Veränderung	geringe Veränderung	F: langsam heller L: schwach gelb
braun	schwach blau	blau	gelbbraun
färbt braunrot ab, Faser fast schwarz	. . .	gelblichgrün	braungelb
F: schwarz L: . . .	F: dunkelgrün L: . . .	F: dunkelgrün L: . . .	F: gelblichbraun L: . . .
F: heller olive L: gelblich	F: grüner L: . . .	F: grüner L: . . .	F: hellgelblich-braun
F: dunkelkarmin L: . . .	. . .	. . .	F: hellgrün, dann schmutzig gelb L: . . .
rotviolett	dunkler	braunschwarz	farblos
rotviolett	dunkler	grünschwarz	farblos
F: dunkelbraun-rot, beim Verdünnen entfärbt L: rot	F: dunkler L: grün	F: dunkelgrün L: grün	F: entfärbt L: . . .
gelb mit rotem Rand	F: marron L: violett	F: dunkelkarmoisin L: karmoisin	F: beim Kochen scharlach L: rot
gelb mit rotem Rand	F: violett L: violett	F: marron L: violett	F: beim Kochen lebhaft karmoisin L: karmoisin
grünlichbraun	F: dunkelbraun L: farblos	F: dunkelbraun L: braun	F: lebhafter L: rosa

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Barwood mit Chrombeize Wolle	F: terrakotta L: . . .	keine Veränderung	F: röter L: . . .
Camwood mit Chrombeize Wolle	F: dunkelkarmoisin L: rot	keine Veränderung	F: dunkelkarmoisin L: farblos
Krapp mit Alaunbeize Wolle	F: bräunlichrot L: rot	keine Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Krapp mit Chrombeize Wolle	F: wenig oder keine Veränderung L: rot	orange	F: heller L: rot
Cochenille mit Alaunbeize Wolle	F: scharlach L: . . .	gelber	F: scharlach L: . . .
Cochenille mit Zinnbeize Wolle	F: dunkelpurpur L: karmoisin	dunkler	F: heller L: rot
Lac-Dye mit Zinnbeize Wolle	F: dunkelpurpur L: purpur	dunkler	F: wenig oder keine Veränderung L: . . .
Orseille und Persico Wolle	F: purpur bis braun, beim Verdünnen fast farblos L: purpur, beim Verdünnen rot	lebhafter	F: heller L: rot
Alizarin mit Alaunbeize auf Baumwolle Türkischrot	F: wenig Veränderung L: gelbrot, beim Verdünnen gelb	keine Wirkung	F: orange bis hellgelb L: hellgelb
Alizarin V mit Chrombeize Wolle	F: dunkelkarmoisin L: schmutzig karmoisin	gelber	F: dunkel rotbraun L: schwach gelb
Alizarin G mit Chrombeize Wolle	F: dunkelkarmoisin L: stumpf karmoisin	gelber	F: dunkelbraun L: schwach gelb
Alizarin S mit Chrombeize Wolle	F: braun L: bräunlichrot	gelber	F: hellbraun L: . . .
Purpurin mit Chrombeize Wolle	F: lebhaft karmoisin L: karmoisin	etwas blauer	F: marron L: rot
Alizarinbordeaux B mit Chrombeize Wolle	F: tiefrotviolett L: tiefviolett	. . .	F: marron L: schmutzig braun
Alizarinmarron mit Chrombeize Wolle	F: dunkelkirschrot L: tiefrot	dunkler	F: dunkler L: schmutzig braun
Azarin S mit Alaunbeize Baumwolle	F: fuchsinrot, beim Verdünnen rotgelb L: fuchsinrot, beim Verdünnen rotgelb	. . .	F: dunkel braunrot L: . . .
Janusrot B Baumwolle, Wolle, Seide	blaugrün	keine Veränderung	blau
Janusbordeaux B Baumwolle, Wolle, Seide	blaugrün	keine Veränderung	blau
Tuchrot G (Oehler) Wolle	F: violett L: tiefblau	keine Veränderung	F: dunkelrotviolett L: hellblau
Tuchrot B (Bayer) Wolle	F: dunkelmarineblau L: blauschwarz	keine Veränderung	F: dunkelviolett L: . . .
Tuchrot 3 G (Bayer) Wolle	F: dunkelmarineblau L: blauschwarz	keine Veränderung	F: dunkelviolett L: . . .

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2 + HCl$
grünlichgelb	F: braun L: farblos	F: braun L: braun	lebhafter
braun	F: dunkelpurpur L: farblos	F: dunkelpurpur L: rot	F: lebhafter L: rosa
langsam orange	F: etwas blauer L: . . .	F: blauer L: . . .	lebhafter
gelb mit rotem Rand	F: karmoisin L: . . .	F: purpur L: . . .	terrakotta
gelb	F: rotviolett L: . . .	F: rotviolett L: . . .	orangerot
gelb	F: karmoisin L: rosa	F: karmoisin L: tiefkarmoisin	F: dunkler L: orangerot
braun	F: dunkelviolett L: farblos	F: dunkelviolett L: purpur	keine Veränderung
gelb mit rotem Rand	F: violett L: violett	F: violett L: violett	entfärbt
orange	F: keine Wirkung L: . . .	F: violett L: violett	wenig Veränderung, beim Erhitzen entfärbt
stumpf rot	F: blauviolett L: . . .	F: blauviolett L: blau	F: beim Erhitzen hellbraun L: gelb
orangegelb	F: dunkler L: farblos	F: dunkler L: . . .	braun
lebhaft gelb	F: purpur L: farblos	F: purpur L: violett	terrakotta
gelb mit orangem Rand	F: dunkler L: . . .	F: dunkelpurpur L: rosa	lebhafter
stumpf rot	F: blauviolett L: . . .	F: blauviolett L: blau	. . .
bräunlichgelb mit braunem Rand	F: dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	. . .
orangerot	F: purpur L: . . .	F: purpur L: blaßrot	beim Erhitzen entfärbt
Baumwolle: schmutzig braunrot, Wolle / Seide: blaugrün, dann braungelb	keine Veränderung	bläulichviolett	Baumwolle: rötlich Wolle: rotviolett Seide: rotviolett
Baumwolle: schmutzig blau, dann rotbraun, Wolle / Seide: schmutzig blau, dann braungelb	rotviolett	rötlichviolett	rotviolett
schmutzig rot mit dunkelviolettem Rand	F: etwas dunkler L: . . .	F: viel dunkler L: . . .	. . .
gelb mit dunkelpurpur Rand	F: karmoisin L: rosa	F: karmoisin L: . . .	etwas blauer
gelb mit dunkelpurpur Rand	F: lebhafter L: . . .	F: dunkler L: . . .	. . .

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Clayton Tuchrot Wolle	F: purpur, beim Verdünnen rot L: violett, beim Verdünnen rot	lebhafter	F: stumpf karm L: . . .
Ponceau 2 G Wolle	F: viel dunkler L: scharlach	keine Veränderung	F: . . . L: rosa
Ponceau R (Xylidinscharlach) Wolle	F: dunkler L: rosa	lebhafter	F: stumpfer L: rosa
Ponceau 2R (Xylidinscharlach) Wolle	F: karmoisin L: karmoisin	wenig Veränderung	F: etwas dunkler L: rosa
Ponceau 3R (Xylidinscharlach) Wolle	F: blauer L: bläulichscharlach	keine Veränderung	F: wenig Verän. L: rosa
Palatinscharlach A Wolle	F: karmoisin L: fuchsinrot	. . .	F: dunkler L: rosa
Biebricher Scharlach Wolle	F: dunkelgrün L: blaugrün	keine Veränderung	F: rotbraun L: . . .
Croceïnscharlach 3 B Wolle und Baumwolle	F: dunkelblau L: tiefblau	. . .	F: dunkelblau L: hellblau
Croceïnscharlach 7 B Wolle	F: dunkelblau L: blau	etwas dunkler	F: dunkelblau L: hellblau
Croceïnscharlach 3 BX Wolle	F: purpur L: purpur	. . .	F: karmoisin L: rosa
Brillantcroceïn M Wolle	F: violett L: violett	. . .	F: dunkelrotblau L: hellblau
Brillantponceau 4 R Wolle	F: purpur L: purpur	. . .	F: wenig Verän. L: . . .
Krystallponceau 6 R Wolle	F: tiefviolett L: tiefviolett	keine Veränderung	F: karmoisin L: . . .
Azoeosin Wolle	F: purpur L: purpur	. . .	F: karmoisin L: rosa
Doppelbrillantscharlach 3 R Wolle	F: dunkelviolett L: rotviolett	lebhafter	F: rotviolett L: . . .
Ponceau S extra Wolle	F: blauer L: blau	keine Veränderung	F: braun L: schwach blau
Ponceau SS extra Wolle	F: rotorange L: rosa	. . .	F: gelber L: rosa
Ponceau 6 R Wolle	F: violett L: blauviolett	keine Veränderung	F: karmoisin L: rosa
Azokardinal G Wolle	F: orangegelb L: beim Verdünnen blaurosa	. . .	F: blaurosa L: . . .
Echtrot A Wolle	F: tiefblauviolett L: violett	keine Veränderung	F: stumpf purpur L: . . .
Echtrot B Wolle	F: violett L: blaurot	keine Veränderung	F: stumpf karmoisin L: rosa
Echtrot C Wolle	F: rötlichviolett L: violett	keine Veränderung	F: dunkler L: rosa
Echtrot D Wolle	F: violett L: violett	keine Veränderung	F: dunkler L: rosa
Echtrot E Wolle	F: dunkelpurpur L: purpur	lebhafter	F: rotmarron L: rosa
Echtrot BT Wolle	F: violett L: violett	. . .	F: dunkler L: . . .

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2 + HCl$
. . .	F: lebhafter und etwas dunkler L: rosa	F: karmoisin L: . . .	etwas dunkler
. . .	F: . . . L: rosa	F: orangerot L: . . .	. . .
gelb mit orange Rand	F: lebhafter L: . . .	F: gelber L: . . .	sehr langsam entfärbt
schmutzig gelb mit hell-karmoisin Rand	F: lebhafter L: rosa	F: orangerot L: . . .	sehr langsam entfärbt
gelb	F: wenig Veränderung L: farblos	F: rotorange L: hellrot	sehr langsam entfärbt
gelb mit orange Rand	F: heller L: . . .	F: rotbraun L: . . .	. . .
graublau	F: keine Veränderung L: . . .	F: blauer L: violett	beim Erwärmen entfärbt
gelb mit blauem Rand	F: . . . L: rosa	F: purpur L: . . .	entfärbt
dunkelblau	F: lebhafter L: rosa	F: bräunlich purpur L: . . .	braun
gelb	F: brauner L: . . .	F: rotbraun L: . . .	beim Kochen entfärbt
grünblau mit dunkelblauem Rand	F: blauer L: . . .	F: purpur L: . . .	entfärbt
gelb mit braunem Rand	F: etwas dunkler L: rosa	F: braun L: hellbraun	. . .
gelb mit karmoisin Rand	F: . . . L: rosa	F: braun L: . . .	. . .
gelb	F: orange L: orange	F: orange L: . . .	entfärbt
gelb mit rot-violettem Rand	F: rosa L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .	entfärbt
gelb mit braunem Rand	F: blauer L: bläulichrosa	F: violett L: . . .	karmoisin
gelb mit orange Rand	F: viel gelber L: . . .	F: orange L: . . .	. . .
gelb	F: . . . L: rosa	F: braun L: . . .	. . .
gelb	F: . . . L: blaßrot	F: tiefrotbraun L: . . .	entfärbt
gelb mit dunkel-rotem Rand	F: dunkler L: . . .	F: marron L: . . .	heller
. . .	. . .	F: bräunlichrot L: . . .	heller
gelb	F: lebhafter L: rosa	. . .	heller
. . .	F: dunkler L: bräunlich	F: schmutzig braun L: . . .	heller
gelb mit stumpf scharlach Rand	F: dunkler L: rot	F: dunkelrotbraun L: . . .	lebhafter
gelb mit purpur Rand	F: dunkler L: . . .	F: ziegelrot L: . . .	heller

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Azosäurerubin Wolle	F: dunkelblauviolett, beim Verdünnen rot L: blauviolett, beim Verdünnen rot	F: unverändert L: . . .	F: dunkelbraunrot L: rot
Palatinrot Wolle	F: tiefblau L: blau	wenig Veränderung	F: blauer L: . . .
Roxamin Wolle	F: blauviolett L: violett	wenig Veränderung	F: blauer L: . . .
Ponceau 10 RB Wolle	F: blau L: tiefgrünblau, beim Verdünnen karmoisin	wenig Veränderung	F: dunkelblauviolett L: . . .
Bordeaux G Wolle	F: lebhaft tiefblau, beim Verdünnen rot L: dunkelblau, beim Verdünnen rot	keine Veränderung	F: blauviolett L: hellblau
Bordeaux extra oder Kongo-Violett Wolle	F: violett L: violett	. . .	F: dunkelviolett L: . . .
Brillantbordeaux S Wolle	blau	keine Veränderung	violettrot
Domingoalizarinbordeaux mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt Wolle (*L*)	F: dunkelrotviolett L: . . .	. . .	F: dunkler L: . . .
Kitonrot S Wolle	F: wenig verändert L: schwach rötlich	F: unverändert L: schwach rötlich	F: wenig verändert L: schwach rötlich
Orseilleersatz G Wolle	F: dunkelpurpur L: hellpurpur	keine Veränderung	F: karmoisin L: hellrosa
Orseilleersatz V Wolle	F: karmoisin L: karmoisin	dunkler	F: karmoisin L: hellkarmoisin
Orseilleersatz 3 VN Wolle	F: karmoisin L: karmoisin	dunkler	F: karmoisin L: hellkarmoisin
Orseillin 2 B Wolle	F: dunkelblau L: blau	keine Veränderung	F: violett L: . . .
Orseillerot A Wolle	F: dunkelblau L: blau	. . .	F: violett L: . . .
Orthocerise B Wolle (*A*)	F: etwas tiefer, dann feuerrot L: beim Verdünnen rosa	. . .	F: zinnoberrot L: . . .
Azofuchsin G Wolle	F: bläulichviolett L: violettschwarz	keine Veränderung	F: lebhafter L: rosa
Azofuchsin B Wolle	F: stumpf karmoisin L: schmutzig rot	keine Veränderung	F: wenig Veränderung L: rosa
Azofuchsin GN extra Baumwolle	violettrot	färbt schwach ab	etwas violetter
Walkrot R Wolle	F: tiefrotblau L: rotblau	etwas dunkler	F: bräunlichmarron L: . . .
Benzoechtrot Wolle	F: karmoisin, beim Verdünnen rotorange L: karmoisin, beim Verdünnen rotorange	. . .	F: karmoisin L: karmoisin
Unionechtbordeaux Wolle	F: tiefblau L: beim Verdünnen rosa	. . .	F: viel dunkler L: . . .
Säurefuchsin Wolle	F: braungelb L: farblos, beim Verdünnen rosa	wenig Veränderung	F: viel heller L: rosa

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2 + HCl$
F: gelblichrot L: gelblichrot	F: rot L: rot	F: braunrot L: karminrot	F: schwach heller rot L: . . .
. . .	F: röter L: . . .	F: braun L: hellbraun	beinahe entfärbt
gelb mit blauem Rand	F: purpur L: . . .	F: bräunlichpurpur L: . . .	. . .
orange	F: . . . L: rosa	F: violettbraun L: . . .	entfärbt
. . .	F: etwas dunkler L: . . .	F: dunkelpurpur L: . . .	. . .
gelb mit blauem Rand	F: karmoisin L: rosa	F: dunkelmarron L: rötlichbraun	blauer
orangegelb	abfärbend	rotbraun abfärbend	langsam entfärbend
F: dunkelrot, langsam heller L: . . .	F: etwas heller L: . . .	F: hellrot L: . . .	F: dunkler L: . . .
F: orange L: rötlichgelb	F: unverändert L: . . .	F: gelblichbraun L: schwach gelblichbraun	F: unverändert L: . . .
gelb mit hellkarmoisin Rand	F: lebhafter L: hellrot	F: etwas dunkler L: . . .	. . .
gelb	F: hellmarron L: . . .	F: marron L: . . .	heller
gelb	F: marron L: . . .	F: dunkelmarron L: . . .	heller
schmutzig gelb mit blauem Rand	F: rotviolett L: schwach violett	F: rötlichviolett L: schwach violett	langsam entfärbt
gelb mit blauem Rand	F: stumpf karmoisin L: . . .	F: bräunlichmarron L: . . .	. . .
F: ziegelrot, dann gelb L: gelblich	F: . . . L: rosa	F: braunstichiger L: . . .	. . .
gelblichorange	F: lebhaft scharlach L: rot	F: rötlichviolett L: schmutzig violett	schnell entfärbt
stumpf rot	F: orangerot L: orange	F: kirschrot L: . . .	langsam entfärbt
gelbrot	färbt rot ab	färbt rot ab	farblos
orangerot	F: wenig Veränderung L: . . .	F: röter L: . . .	. . .
rotorange	F: karmoisin L: hellrosa	F: karmoisin L: hellrot	gelb
orangegelb	F: wenig dunkel L: . . .	F: brauner L: . . .	. . .
gelb	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	wenig Veränderung

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Azokarmin und Rosindulin Wolle	F: dunkelgrün L: hellgrün	keine Veränderung	F: dunkler L: rot
Eosin (gelblich) Wolle	F: lebhaft orange, braungelb werdend L: kanariengelb	lebhaft rötlichgelb	F: lebhaft rötlichge.. L: . . .
Erythrin (Methyleosin) Wolle	F: orangegelb L: lebhaft gelb	langsam entfärbt	F: hellgelb L: . . .
Erythrosin Wolle	F: orangerot, gelbbraun werdend L: . . .	orangegelb	F: orangegelb L: . . .
Safrosin Wolle	F: schmutzig grüngelb L: gelb	langsam entfärbt	F: beinahe entfärbt L: . . .
Phloxin Wolle	F: lebhaft orange, braungelb werdend L: . . .	langsam entfärbt	F: stumpf gelb L: . . .
Cyanosin Wolle	F: lebhaft orange, braungelb werdend L: . . .	röter	F: orangerot L: . . .
Rose bengale Wolle	F: rötlichbraun L: . . .	langsam entfärbt	F: entfärbt L: . . .
Rose bengale B Wolle	F: lebhaft orange, orange und zuletzt schmutziggelb werdend L: rötlichgelb	langsam entfärbt	F: entfärbt L: . . .
Cyklamin Wolle	F: rötlichbraun L: braun	entfärbt	F: fleischfarben L: . . .
Rhodamin B Wolle	F: gelb, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: gelb, beim Verdünnen rosa	lebhafter	F: orange, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: . . .
Rhodamin 3 B Wolle	F: gelb, beim Verdünnen lebhaft rosa L: gelb, beim Verdünnen lebhaft rosa	lebhafter	F: orange, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: . . .
XL-Säure-Eosin 3 B Wolle (*R*)	F: dunkelkarmoisin L: . . .	. . .	F: dunkelkarmoisin, beim Verdünnen Farbe zurück L: beim Verdünnen ...
Rosindulin 2G Wolle	dunkelgrün	geringe Veränderung	braungelb
Eosamin B Wolle	blauschwarz	geringe Veränderung	violett
Apollorot Wolle	rotviolett	geringe Veränderung	violett
Chromotrop 2 R Wolle	dunkler	keine Veränderung	schwächer
Chromazonrot Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	violetter
Lanafuchsin Wolle	F: keine Veränderung L: fuchsinrot	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: rötlich
EchtsäureeosinWolle	hellgelb	keine Veränderung	gelb
Azokarmin G Wolle	dunkelgrün	brauner, färbt gelb ab	schmutzig grün
Azosäurekarmin B Wolle	F: dunkelblau L: braun	schwach violett	F: rot L: rot

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
. . .	F: blauer L: rosa	F: marron L: . . .	. . .
gelb	F: lebhafter L: rosa	F: lebhafter L: rosa	orangegelb
lebhaft gelb	F: lebhafter L: rosa	F: dunkler L: rosa	entfärbt
gelb	F: wenig Veränderung L: rosa	F: wenig Veränderung L: rosa	orangegelb
gelb	F: dunkler L: rosa	F: dunkler, orangerot werdend L: . . .	entfärbt
gelb	F: wenig Veränderung L: rosa	F: wenig Veränderung L: rosa	entfärbt
gelb mit orange Rand	F: wenig Veränderung L: rosa	F: wenig Veränderung L: rosa	lebhaft orangerot
gelb	F: keine Veränderung L: rosa	F: etwas dunkler L: . . .	entfärbt
gelb	F: dunkler L: rosa	F: dunkler L: . . .	entfärbt
gelb	F: . . . L: rosa	. . .	entfärbt
gelb	F: etwas blauer L: farblos	F: blauer L: farblos	lebhafter
rot	F: etwas blauer L: . . .	F: etwas blauer L: . . .	scharlach
F: dunkelkarmoisin L: . . .	F: gelbrot L: gelbrot	F: gelbrot L: gelbrot	. . .
gelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	braun
braunrot	geringe Veränderung	brauner	lebhafter
rot	lebhafter	brauner	dunkler
gelb	violetter	gelblich	langsam heller
braungelb	violetter	braunrot	schwächer
gelb	bräunlich	rotbraun	entfärbt
hellgelb	gelblich	schmutzig rosa	orange
rot	färbt rot ab	färbt rot ab	dunkler, färbt violett ab
dunkelgelb	F: geringe Veränderung L: schwach rot	dunkelrot	entfärbt

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Guineakarmin B Wolle	F: violett L: blau	keine Veränderung	F: ganz schwach v. L: violettrot
Anthracenrot Wolle	F: bläulichkarmoisin, beim Verdünnen hellrot L: bläulichkarmoisin, beim Verdünnen hellrot	. . .	F: viel dunkler L: . . .
Salizinrot B mit Fluorchrombeize Wolle	F: wird blaustichig L: violettrot	keine Veränderung	F: geringe Veränderg L: schwach rot
Salizinrot B Wolle	F: . . . L: violettrot	keine Veränderung	rotbraun
Salizinrot 2 G mit Fluorchrombeize Wolle	F: karminrot L: karminrot	keine Veränderung	F: karminrot L: karminrot
Salizinrot 2 G Wolle	F: karminrot L: karminrot	keine Veränderung	F: rotbraun L: schwach rot
Chromechtrot B (direkte Färbung) Wolle	F: schwarz L: blau, beim Verdünnen rotviolett	F: braun L: . . .	F: schwarzbraun L: . . .
Chromechtrot B mit Fluorchrom nachbehandelt Wolle	F: schwarz L: blau, beim Verdünnen rotviolett	F: braun L: . . .	F: schwarzbraun L: . . .
Chromechtrot B mit Chromkali nachbehandelt Wolle	F: schwarz L: blau, beim Verdünnen rotviolett	F: braun L: . . .	F: schwarz L: . . .
Chromechtrot G (direkte Färbung) Wolle	F: dunkelbraun L: rotviolett, beim Verdünnen hellbraun	F: unverändert L: . . .	F: dunkelbraun L: schwach rötlich-violett
Chromechtrot G mit Fluorchrom nachbehandelt Wolle	F: dunkelbraun L: rötlichviolett, beim Verdünnen rötlichbraun	F: braun L: . . .	F: schwarzbraun L: . . .
Chromechtrot G mit Chromkali nachbehandelt Wolle	F: dunkelbraun L: violett, beim Verdünnen braungelb	F: wenig verändert L: . . .	F: dunkelbraun L: . . .
Chromechtrot R (direkte Färbung) Wolle	F: schwarzbraun L: blauviolett, beim Verdünnen rötlichviolett	F: bräunlich L: . . .	F: dunkelbraun L: . . .
Chromechtrot R mit Fluorchrom nachbehandelt Wolle	F: schwarzbraun L: blauviolett, beim Verdünnen rotviolett	F: braun L: . . .	F: schwarzbraun L: . . .
Chromechtrot R mit Chromkali nachbehandelt Wolle	F: schwarzbraun L: blauviolett, beim Verdünnen rotbraun	F: dunkelbraun L: . . .	F: schwarzbraun L: . . .
Echtsäurephloxin A Seide	F: gelblich, beinahe entfärbt, beim Verdünnen kehrt die Farbe wieder L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: gelblich, beim Ver dünnen kehrt di Farbe wieder L: . . .
Säurerhodamin 3 R Seide	F: orange L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: orange L: . . .
Rhodamin 6 G Baumwolle	F: gelb, beim Verdünnen rosa L: gelb, beim Verdünnen rosa	heller	F: orangegelb, beim Verdünnen rosa L: . . .
Rhodin BS Baumwolle, tanniert (*BF*)	F: orange L: beim Verdünnen orange	. . .	F: ziegelrot, dann orange L: . . .
Rhodin 3 G Baumwolle, tanniert (*BF*)	F: orangegelb L: beim Verdünnen rötlich-orange	. . .	F: ziegelrot, dann orange L: . . .

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2 + HCl$
gelb	F: geringe Veränderung L: schwach rot	braunrot	allmählich entfärbt
orange	F: . . . L: hellrosa	F: . . . L: orangerot	entfärbt
orange	keine Veränderung	rotbraun	beinahe entfärbt
orange	keine Veränderung	rotbraun	beinahe entfärbt
gelb	keine Veränderung	braun	entfärbt
gelb	F: keine Veränderung L: schwach rötlich	rotbraun	entfärbt
F: dunkelbraun L: gelbbraun	F: schwach rotbraun L: rötlich	F: dunkelbraun L: rotbraun	F: dunkelbraun L: . . .
F: schwarzbraun L: gelbbraun	F: schwach rotbraun L: etwas rötlich	F: dunkelbraun L: braunrot	F: dunkelbraun L: . . .
F: schwarzbraun L: gelbbraun	F: schwach bräunlich L: . . .	F: dunkelbraun L: rotbraun	F: dunkelbraun L: . . .
F: gelbbraun L: schwach rötlichbraun	F: unverändert L: schwach rötlich	F: braungelb L: braungelb	F: rotbraun, wird nach und nach entfärbt L: farblos
F: schwarzbraun L: schwach rötlich, beim Verdünnen bräunlich	F: unverändert L: . . .	F: braun L: braungelb	F: dunkelbraun L: . . .
F: dunkelbraun, L: rötlichbraun	F: unverändert L: . . .	F: braun L: gelblichbraun	F: dunkelbraun, nach und nach heller braun L: . . .
F: dunkelbraun L: rötlich braun	F: braunrot L: schwach rötlich	F: dunkelbraun L: gelblichbraun	F: dunkelbraun L: . . .
F: dunkelbraun L: gelblichrot	F: braunrot L: . . .	F: braun L: rotbraun	F: schwarzbraun L: . . .
F: schwarzbraun L: gelbrot	F: unverändert L: . . .	F: braun L: braunrot	F: schwarzbraun L: . . .
F: gelb L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: etwas heller rosa L: . . .
F: gelb L: . . .	F: etwas blaustichiger rot L: . . .	F: etwas blaustichiger rot L: . . .	F: wenig verändert L: . . .
F: orange L: rosa	F: wenig Veränderung L: . . .	F: gelber L: hellrot	heller
F: bräunlichrot L: rosa	. . .	F: rotstichiger L: . . .	F: rotstichiger L: . . .
F: karmin L: rosa	. . .	F: gelblichrot L: . . .	F: wird langsam hellorange L: . . .

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Rhodamin S Baumwolle	F: gelb, beim Verdünnen rosa L: gelb, beim Verdünnen rosa	heller	F: orangegelb, b... Verdünnen rosa L: . . .
Fuchsin Wolle und Baumwolle	F: bräunlichgelb L: gelb	F: dunkler u. blauer L: farblos	F: gelb L: schwach gelb
Neufuchsin Wolle und Baumwolle	F: gelb L: gelb	F: dunkelmarron, braun werdend L: farblos	F: gelb L: schwach gelb
Safranin Wolle und Baumwolle	F: dunkelgrün L: hellgrün	F: blauer L: farblos	F: dunkelblau L: blau
Pyronin G Baumwolle	gelb	geringe Veränderung	orange
Indulinscharlach Baumwolle	braunrot	keine Veränderung	grün
Kongorot Baumwolle	F: tiefblau L: blau	blau	F: blau L: farblos
Kongorot 4 R Baumwolle	F: tiefblau L: blau	stumpf purpur	F: tiefblau L: farblos
Brillantkongo R Baumwolle	F: tiefblau L: blau	stumpfer	F: olivbraun L: farblos
Benzopurpurin B Baumwolle	F: tiefgrünblau L: blau	stumpf rot	F: olive L: farblos
Benzopurpurin 4 B Baumwolle	F: tiefblau L: blau	dunkelschiefer	F: lebhaft blau L: farblos
Benzopurpurin 10 B Baumwolle	F: indigoblau L: blau	blau	F: blau L: farblos
Brillantpurpurin R Baumwolle	F: tiefblau L: blau	stumpf violett	F: stumpf blau L: farblos
Deltapurpurin 5 B Baumwolle	F: tief lebhaft blau L: blau	rötlichbraun	F: braunolive L: farblos
Deltapurpurin 7 B Baumwolle	F: tiefgrünblau L: blau	brauner	F: braun L: farblos
Kolumbiaechtrot F Baumwolle (*A*)	F: blauschwarz L: schmutzigviolett	F: braun . . .	F: violettschwarz . . .
Rosazurin Baumwolle	F: tiefgrünblau L: grünblau	brauner	F: braunolive L: farblos
Diaminrot NO Baumwolle	F: tiefblau L: blau	stumpf violett	F: olive L: farblos
Diaminscharlach B Baumwolle	F: blauviolett L: violett	wenig Veränderung	F: violett L: violett
Diaminechtrot F Baumwolle	F: tiefrotblau L: blau	stumpfer	F: rotviolett L: farblos
Thiazinrot R Baumwolle	braunrot	geringe Veränderung	violettrot
Thiazinrot G Baumwolle	fuchsinrot	geringe Veränderung	fuchsinrot
Sorbinrot Baumwolle	lebhafter	geringe Veränderung	färbt rot ab und wird etwas brauner
Glyzinrot Baumwolle	blauschwarz	blau	blau
Brillantgeranine B Baumwolle	blaugrün	dunkler	violett
Diaminrosa GD Baumwolle	F: violettrot L: violettrot	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: schwach violettrot
Hessisch Purpur N Baumwolle	F: grünblau L: grünblau	stumpf violett	F: blauviolett L: farblos

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
orangerot	F: wenig Veränderung L: rosa	F: heller L: . . .	heller
gelb	F: langsam entfärbt L: . . .	F: beinahe entfärbt L: . . .	langsam entfärbt
lebhaft gelb	F: langsam entfärbt L: . . .	F: beinahe entfärbt L: . . .	langsam entfärbt
erst rotblau, dann grün, zuletzt gelb	F: keine Veränderung L: . . .	F: keine Veränderung L: . . .	beim Erwärmen entfärbt
rot	schwächer	fast farblos	orange
braungelb	dunkler	dunkler	schwach violett
blau	F: keine Veränderung L: . . .	F: keine Veränderung L: . . .	entfärbt
orange	F: wenig Veränderung L: rosa	F: wenig Veränderung L: . . .	entfärbt
hellrot	F: keine Veränderung L: . . .	F: etwas gelber L: . . .	entfärbt
hellbraun	F: wenig Veränderung L: rosa	F: gelber L: . . .	entfärbt
gelb	F: wenig Veränderung L: . . .	F: wenig Veränderung L: . . .	entfärbt
gelb	F: wenig Veränderung L: . . .	F: wenig Veränderung L: . . .	entfärbt
gelb	F: keine Veränderung L: schwach rosa	F: keine Veränderung L: . . .	entfärbt
gelb	F: keine Veränderung L: . . .	F: keine Veränderung L: . . .	entfärbt
hellbraun	F: wenig Veränderung L: rosa	F: wenig Veränderung L: . . .	entfärbt
F: dunkelbraun L: gelb	F: etwas tiefer . . .	F: tiefer . . .	F: blauviolett
hellbraun	F: keine Veränderung L: . . .	F: wenig Veränderung L: . . .	entfärbt
hellbraun	F: wenig Veränderung L: rosa	F: wenig Veränderung L: . . .	entfärbt
karmoisin	F: orange L: . . .	F: orange L: . . .	entfärbt
braun	F: wenig Veränderung L: . . .	F: braun L: . . .	zuerst stumpf purpur, dann langs. entfärbt
rot	violett	violett	farblos
fuchsinrot	dunkler	dunkler	farblos
gelbbraun	geringe Veränderung	braun	geringe Veränderung
färbt schmutzig gelbgrün ab, Faser grüngrau	lebhaft rot	lebhaft rot	farblos
violett	violetter	violetter	farblos
orange	schwach violett	schwach violett	entfärbt
braun	F: etwas röter L: rosa	F: wenig Veränderung L: . . .	entfärbt

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Hessisch Brillant-Purpur Baumwolle	F: blau L: blau	wenig Veränderung	F: grau L: farblos
Naphthylenrot Baumwolle	F: stumpf blau L: blau	stumpf violett	F: dunkelblaugrau L: farblos
St. Denis Rot Baumwolle	F: dunkelkarmoisin L: karmoisin	wenig Veränderung	F: blauer L: farblos
Rosanthren B Baumwolle, nach dem Färben diazotiert und gekuppelt mit β-Naphthol (*J*)	F: schwarz L: beim Verdünnen rosa	F: etwas dunkler L: . . .	F: dunkelkarmin L: . . .
Rosanthren R Baumwolle, nach dem Färben diazotiert und gekuppelt mit β-Naphthol (*J*)	F: dunkelkarmin L: beim Verdünnen gelblichrot	F: etwas dunkler L: . . .	F: karmin L: . . .
Erika B Baumwolle	F: purpur L: violett	röter	F: röter L: farblos
Geranin 2 B Baumwolle	F: karmoisin L: rosa	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Paranitranilinrot Baumwolle	F: tieffuchsinrot, beim Verdünnen orangerot L: fuchsinrot, beim Verdünnen orangerot	keine Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Braune Farben.			
Anthracenbraun mit Chrombeize Wolle	F: röter L: braun	keine Veränderung	F: gelber L: hellbraun
Tuchbraun (rötlich), mit Chrombeize Wolle	F: sehr dunkelviolett L: violett	viel dunkler	F: dunkelviolett L: . . .
Gambin mit Chrombeize Wolle	F: dunkelbraun L: hellbraun	röter	F: wenig Veränderung L: . . .
Dioxin mit Chrombeize Wolle	F: dunkelgrün L: grün	wenig Veränderung	F: dunkler L: hellbraun
Anthracensäurebraun B mit Chrombeize Wolle	F: violettrot L: violettrot	keine Veränderung	F: dunkler L: schwach violett
Anthracensäurebraun B Wolle	F: violettrot L: violettrot	keine Veränderung	F: rötlich L: violettrot
Janusbraun B Baumwolle, Wolle, Seide	grauschwarz	keine Veränderung	braunschwarz
Janusbraun R Baumwolle, Wolle, Seide	blauschwarz	keine Veränderung	blauschwarz
Domingochrombraun B mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt Wolle (*L*)	F: schwarz L: . . .	. . .	F: schwarz L: . . .
Domingoalizarinbraun G mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt Wolle (*L*)	F: dunkelbraun L: . . .	. . .	F: dunkler L: . . .

HNO_2 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2 + HCl$
braun	F: wenig Veränderung L: . . .	F: wenig Veränderung L: . . .	entfärbt
olivgrün	F: wenig Veränderung L: . . .	F: wenig Veränderung L: . . .	entfärbt
wenig Veränderung	F: orangerot L: orangerot	F: orangerot L: hellorange	entfärbt
F: bräunlichrot L: . . .	F: etwas heller L: . . .	F: etwas gelbstichiger L: . . .	F: dunkelkarmin L: . . .
F: rötlichbraun L: . . .	F: etwas heller L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .	F: karmin L: . . .
hellrot	F: wenig Veränderung L: rosa	F: etwas blauer L: farblos	langsam entfärbt
wenig Veränderung	F: violett L: violett	F: violett L: . . .	entfärbt
F: karmoisin L: scharlach	F: wenig Veränderung L: . . .	F: dunkelziegelrot L: . . .	entfärbt
dunkelorange	F: olive bis schwarz L: farblos	F: olive bis schwarz L: farblos	wenig Veränderung
dunkelrot mit dunkelviolettem Rand	F: dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	wenig Veränderung
bräunlichgelb	F: wenig Veränderung L: . . .	F: gelber L: hellgelb	röter
. . .	F: dunkelgrün L: schwach rot	F: sehr dunkelgrün L: . . .	. . .
dunkelgelbbraun	keine Veränderung	F: schwach rötlich L: schwach rötlichbraun	gelbgrün
gelbbraun	F: geringe Veränderung L: bräunlich	F: rotbraun L: rotbraun	grau
schmutzig braun	färbt schwach rötlich ab	keine Veränderung	braungelb, fast farblos
Baumwolle: blauschwarz, dann rotbraun, Wolle: blauschwarz, dann braungelb, Seide: blauschwarz, dann grauschwarz	färbt ganz schwach ab	färbt schwach bräunlichrot ab	Baumwolle: gelblich, fast farblos, Wolle: braunrot Seide: braunrot
F: schwarz, dann gelbbraun L: . . .	F: dunkler L: . . .	. . .	. . .
F: dunkelbraun, langsam heller L: . . .	F: etwas heller L: . . .	F: hellrötlichbraun L: . . .	. . .

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. H[illegible]
Pegubraun Seide	kirschrot	keine Veränderung	braunr[illegible]
Alizarinbraun G Wolle	blau	geringe Veränderung, brauner	F: schwarz L: rötlich
Alizarinrotbraun R Wolle	schwarz, Lösung braunrot	keine Veränderung	F: schwarz L: schwach brä[illegible]
Echtbraun (M. L. B.) Wolle	F: blauer L: blau	keine Veränderung	F: dunkel kar[illegible] L: rosa
Naphthylaminbraun Wolle	F: lebhaft blau L: blau	keine Veränderung	F: dunkler L: blau
Echtbraun (Bayer) Wolle	F: rotviolett L: rotviolett	keine Veränderung	F: dunkelmar[illegible] L: rosa
Echtbraun G Wolle	F: schmutzig braun L: rot	F: dunkler L: braun	F: schokolade[illegible] L: . . .
Echtbraun 3 B Wolle	F: dunkelblau L: rotblau	. . .	F: violett L: schwach vi[illegible]
Säurebraun G Wolle	F: schmutzig purpur L: purpur	lebhafter	F: dunkler L: schwach ge[illegible]
Säurebraun R Wolle	F: dunkelviolett L: violett	keine Veränderung	F: dunkelviole[illegible] L: violett
Bismarckbraun GG Wolle	F: purpur, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: rotbraun	F: dunkler L: farblos	F: marron L: rot
Benzobraun G Baumwolle	F: dunkler L: grau	keine Veränderung	F: dunkelbraun L: hellbraun
Benzobraun B Baumwolle	F: dunkelpurpur L: . . .	dunkler	F: dunkler L: hellbraun
Benzobraun NBR Baumwolle	F: dunkelblau L: stumpf blau	blauer	F: rotviolett L: farblos
Benzobraun 5 R, Terrakotta F, Alkalibraun (Dahl), Baumwollbraun R Baumwolle	F: karmoisin L: karmoisin	wenig Veränderung	F: wenig Verän[illegible] L: rosa
Terracotta F	dunkelrot	geringe Veränderung	rot
Kolumbiabraun M Baumwolle (*A.*)	F: braunschwarz L: braun	F: rotbraun L: . . .	F: violettschwarz L: . . .
Benzoschwarzbraun, Baumwolle	F: grauschwarz L: beim Verdünnen braun	wenig Veränderung	F: dunkelviolett, Farbe kehrt beim Ver[illegible] wieder L: . . .
Kongobraun G Baumwolle	F: dunkelviolett L: violett	wenig Veränderung	F: violett L: farblos
Kongobraun R Baumwolle	F: violett L: . . .	gelber	F: blauviolett L: . . .
Hessisch Braun 2 B Baumwolle	F: schmutzig blauviolett L: . . .	stumpfer	F: mißfarbig L: . . .
Mikadobraun Baumwolle	F: violett L: violett	gelb	F: braun L: farblos
Toluylenbraun Baumwolle	F: dunkelviolett L: violett	grüner	F: dunkler L: rosa
Baumwollbraun A Baumwolle	F: dunkelgrün L: . . .	wenig Veränderung	F: dunkler L: farblos
Baumwollbraun N Baumwolle	F: blauschwarz L: grau	dunkler	F: dunkler L: hellbraun

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
bräunlichrot	keine Veränderung	keine Veränderung	gelblich
F: schwarz L: rotbraun	braunrot	braunrot	braun, langsam entfärbt
gelb	etwas röter	F: dunkler L: rot	langsam heller werdend
gelb mit scharlach Rand	F: dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	. . .
schmutzig gelb mit marron Rand	F: karmoisin L: karmoisin	F: bläulichkarmoisin L: farblos	wenig Veränderung
gelb mit marron Rand	F: gelber L: gelbbraun	F: stumpf scharlach L: . . .	heller
gelb mit marron Rand	. . .	. . .	heller
gelb mit orange Rand	F: karmoisin L: rosa	F: karmoisin L: . . .	blauer
schmutzig gelb m hellmarron Rand	F: lebhafter L: schwach braun	F: etwas dunkler L: . . .	wenig Veränderung
grünlichgelb mit purpur Rand	F: scharlach L: rosa	F: lebhaft scharlach L: . . .	beinahe entfärbt
. . .	F: wenig Veränderung L: . . .	F: brauner L: . . .	heller
dunkler	F: wenig Veränderung L: schwach orange	F: wenig Veränderung L: . . .	heller
dunkler	F: wenig Veränderung L: schwach braun	F: wenig Veränderung L: . . .	heller
wenig Veränderung	F: röter L: rosa	F: röter L: . . .	heller
gelbbraun	F: keine Veränderung L: . . .	F: wenig Veränderung L: . . .	langsam entfärbt
braunrot	geringe Veränderung	geringe Veränderung	langsam entfärbend
F: violettschwarz L: hellviolett	F: etwas tiefer L: . . .	F: dunkelrotbraun L: rosa	F: gelbstichigrot L: . . .
rotorange	F: wenig Veränderung L: . . .	F: dunkler und röter L: . . .	beinahe entfärbt
dunkelviolett	F: röter L: . . .	F: karmoisin L: karmoisin	entfärbt
rotviolett	F: heller L: . . .	F: karmoisin L: . . .	entfärbt
. . .	F: wenig Veränderung L: . . .	F: wenig Veränderung L: . . .	entfärbt
olive	F: keine Veränderung L:	F: wenig Veränderung L: . . .	entfärbt
braun	F: keine Veränderung L: . . .	F: wenig Veränderung L: . . .	entfärbt
wenig Veränderung	F: keine Veränderung L: . . .	F: keine Veränderung L: . . .	entfärbt
dunkler	F: wenig Veränderung L: hellorange	F: wenig Veränderung L: . . .	heller

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Diaminbraun V Baumwolle	F: dunkelrotblau L: rotblau	keine Veränderung	F: wenig Verände L: . . .
Diaminbraun R Baumwolle	F: violett L: violett	—	sp. 1,16 F: schwarz
Diaminbronze Baumwolle	blau	keine Veränderung	violettrot
Diazobraun R extra Baumwolle	violettschwarz	keine Veränderung	färbt rötlich a
Direktbraun N Baumwolle (*L*)	F: dunkelrotbraun L: . . .	. . .	F: dunkelbraun L: rot, beim Verd gelb
Direktbraun OOO (direkte Färbung) Baumwolle (*L*)	F: blauschwarz L: . . .	F: dunkelbraun L: . . .	F: violettschwarz L: . . .
Benzonitrolbraun 2 R Baumwolle	violett	geringe Veränderung	geringe Veränder
Benzonitroldunkelbraun N Baumwolle	violett	geringe Veränderung	geringe Veränder
Oxaminmarron Baumwolle	blau	geringe Veränderung	blau
Plutobraun R Baumwolle	violett	keine Veränderung	dunkler
Thiazinbraun G Baumwolle	braunrot	keine Veränderung	braun
Thiazinbraun R Baumwolle	rot	keine Veränderung	braun
Diphenylbraun Baumwolle	blau	röter	violett
Diaminnitrazolbraun Baumwolle	F: dunkelrot L: dunkelkarminrot	keine Veränderung	rötlich
Thiokatechin I Baumwolle	brauner	keine Veränderung	dunkler
Thiokatechin S Baumwolle	lebhafter	keine Veränderung	geringe Veränder
Schwefelkatechu R Baumwolle (*A*)	F: wenig verändert L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .	F: etwas dunkler L: rötlich
Schwefelkatechu G Baumwolle (*A*)	F: wenig verändert L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .	F: wenig verände L: sehr schwach
Immedialkatechu O Baumwolle (*C*)	F: gelbbraun L: . . .	. . .	. . .
Schwefelbraun G Baumwolle	F: dunkelgelbbraun L: schwach gelblichbraun	F: unverändert L: . . .	F: gelblichbraun L: . . .
Schwefelbraun 2 G Baumwolle	F: gelbbraun L: bräunlich	F: unverändert L: . . .	F: heller gelblichbra L: . . .
Pyrogenbraun D Baumwolle	F: schwarz L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .
Pyrogenbraun M Baumwolle	F: etwas dunkler L: braun	F: unverändert L: . . .	F: unverändert L: . . .
Pyrolbraun G Baumwolle, Schwefel-Farbstoff (*L*)	F: heller L: beim Verdünnen hellbraun	. . .	F: heller L: . . .

HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10% NaOH	$SnCl_2$ + HCl
stumpf violett	F: wenig Veränderung L: . . .	F: wenig Veränderung L: rosa	beinahe entfärbt
sp. 1,42 F: entfärbt L: hellrot	—	5% Faser und Lösung rot beim Erwärmen	In der Kälte violett, beim Erwärmen entfärbt
braunrot	dunkler	brauner	farblos
schmutzig braunrot	geringe Veränderung	geringe Veränderung	rasch schwach gelb werdend
F: gelbbraun L: gelb	. . .	. . .	F: fleischfarben L: . . .
F: violettschwarz L: . . .	F: rotstichiger L: . . .	F: etwas tiefer und rotstichiger L: . . .	F: zuerst dunkelbraun, dann rötlichorange
braunrot	geringe Veränderung	geringe Veränderung	— langsam gelb werdend
braunrot, Faser etwas heller	keine Veränderung	geringe Veränderung	langsam gelb werdend
violett	keine Veränderung	rötlich abfärbend	farblos
braunrot	röter	röter	farblos
braunrot	röter, färbt gelb ab	röter	schwach gelblich
braunrot	röter, färbt gelb ab	röter	schwach gelblich
violett	dunkler	brauner	farblos
braun	rötlich	rötlich	hellgelb
gelbrot	dunkler	dunkelbraun	schmutzig braun, dunkler
gelb	dunkler	etwas schwächer	fast farblos
F: wenig verändert L: . . .	F: etwas heller L: . . .	F: etwas heller L: . . .	F: unverändert L: . . .
F: wenig verändert L: . . .	F: etwas heller L: . . .	F: etwas heller L: . . .	F: etwas heller L: . . .
F: dunkelbraun L: . . .	. . .	. . .	. . .
F: gelblichbraun L: schwach braun	F: unverändert L: . . .	F: unverändert L: . . .	F: hell gelbbraun L: . . .
F: gelbbraun L: schwach gelblich	F: unverändert L: . . .	F: etwas heller gelbbraun L: . . .	F: hellbraun L: . . .
F: dunkler L: . . .	F: wenig verändert L: . . .	F: wenig verändert L: . . .	F: wenig verändert L: —
F: heller braun L: schwach gelblich	F: unverändert L: unverändert	F: unverändert L: . . .	F: unverändert, nach längerer Zeit etwas heller L: . . .
F: etwas dunkler L: . . .	. . .	F: etwas heller L: . . .	F: etwas heller L: . . .

A. Meienberg[1]) empfiehlt folgende Reaktionen für die Untersuchung einiger Schwefelfarbstoffe neben Anilinschwarz:

	Alkalisches Natrium superoxyd	Schwefelsäure konz.	Hydrosulfit	Zinnchlorid und Salzsäure	Gewaschene Faser vor vorhergehender Prüfung erwärmt und mit verdünntem Ammoniak
Immedialschwarz V	L: nahezu farblos F: blauer	L: violettschwarz F: leicht löslich	Alle hellbraun, die Farbe kehrt beim Waschen vollständig wieder zurück.	F: hellbraun, nach dem Waschen violettschwarz	L: violett
Immedialschwarz G	L: schmutzig grün F: blauer	L: schwärzlichviolett F: leicht löslich		F: dunkelbraun, nach dem Waschen braunschwarz	L: nahezu farblos
Immedialschwarz FF	L: nahezu farblos F: blauer	L: violettschwarz bis bläulichviolett F: leicht löslich		F: hellbraun, nach dem Waschen violettschwarz	L: schwach violett
Vidalschwarz(alt)	L: hellgrün F: grün, viel heller	L: olivenschwarz F: spärlich löslich		F: dunkelbraun, nach dem Waschen dunkel olivengelb	L: nahezu farblos
St. Denis-Schwarz	L: hellgrün F: olivengrün, nahezu entfärbt	L: oliveschwarz F: spärlich löslich		F: dunkelbraun, nach dem Waschen olivenfarbig	L: schwärzlichblau
Halbwollschwarz	L: stumpf grünlichblau F: hellgrün, nahezu entfärbt	L: stumpf violettschwarz F: spärlich löslich		F: hellbraun, nach dem Waschen dunkel olivenfarbig	L: blau
Katigenschwarz	L: nahezu farblos F: nicht verändert	L: stumpf violettschwarz F: spärlich löslich		F: hellbraun, nach dem Waschen schwarz	L: farblos
Schwefelschwarz T	L: nahezu farblos F: nicht verändert	L: grünlichschwarz F: spärlich löslich		F: hellbraun, nach dem Waschen schwarz	L: farblos
Sulfanilinschwarz G	L: farblos F: blauer	L: violettschwarz F: leicht löslich		F: hellbraun, nach dem Waschen violettschwarz	L: violett
Eclipsschwarz B	L: hellbläulichgrün F: blauer, heller	L: blauschwarz F: eher spärlich löslich		F: hellbraun, nach dem Waschen oliveschwarz	L: blau
Claytonechtschwarz BM	L: blaß schwärzlich F: eher heller, ohne Veränderung in der Färbung	L: schwarz F: schwach löslich		F: dunkelbraun, nach dem Waschen dunkelbraun	L: nahezu farblos
Anilinschwarz[2])	L: blaß bräunlich F: bräunlich	bräunlichschwarz		F: braunschwarz, nach dem Waschen schwärzlichpurpur	L: farblos

[1]) Journ. Soc. Dy. a Co. 1901, 61; Leipziger Färber 1901, 240.

[2]) S. auch: Anilinschwarz etc. von Dr. E. Nölting und Dr. A. Lehne 1904, 159.

Über die Untersuchung schwarz gefärbter Baumwolle macht C. M. Whittaker folgende Angaben (Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Ch. 1902, 397):

Die mit Hilfe von substantiven Farbstoffen durch direkte Färbung erhaltenen schwarzen Töne bluten stark, wenn sie mit kochendem Wasser behandelt werden.

Das Blauholzschwarz ist beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure sehr leicht daran zu erkennen, daß es von der Faser abgezogen wird, wobei die saure Lösung eine orangerote bis rote, die Baumwolle selbst aber eine purpurne bis rotbraune Färbung annimmt; überschüssige Natronlauge verändert die saure Lösung nach Violett.

Die aus auf der Faser diazotierten und mit β-Naphthol oder dgl. entwickelten Azofarbstoffen gewonnenen schwarzen Färbungen werden durch Kochen mit Natriumhydrosulfit vollständig zerstört; Anilinschwarz und Schwarz aus Schwefelfarbstoffen werden hierbei nur vorübergehend entfärbt, beim Waschen mit Wasser kommt die ursprüngliche Farbe wieder zum Vorschein.

Die Ermittlung von Anilinschwarz, Schwefelschwarz und von mit Anilinöl überfärbtem Schwarz kann folgendermaßen geschehen:

Man erhitzt eine Chlorkalklösung von 3° Bé. zum Kochen und legt in diese Lösung das zu untersuchende Muster hinein: Anilinschwarz wird hierbei nußbraun, ein mit Anilinschwarz übersetztes Schwefelschwarz gelb bis hellbraun und Schwefelschwarz selbst wird vollständig gebleicht.

Legt man die Baumwolle in konzentrierte Schwefelsäure, läßt die Faser verkohlen und verdünnt alsdann etwas mit Wasser, so zeigt eine hellgrüne Lösung die Gegenwart von Anilinschwarz, eine wasserhelle Lösung hingegen die Gegenwart von Schwefelfarbstoffen an.

Als Ergänzung macht F. Neurath (Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Ch. 1902, 579) weitere Mitteilungen über Reaktionen auf schwarze Schwefelfarbstoffe, die anzustellen sind, sofern nicht ein mit Hilfe von substantiven Azofarbstoffen durch direkte Färbung erhaltenes Schwarz nachgewiesen wurde.

Die gefärbte Baumwolle wird mit verdünnter Natronlauge gekocht. Nimmt die alkalische Lösung eine graublaue bis stahlblaue Färbung an, so läßt dies auf ein Schwefelschwarz schließen.

Wird das mit weißer Baumwolle verflochtene Garn mit Schwefelnatrium gekocht, so färbt sich das weiße Garn an. (Diese Erscheinung, beim Kochen mit Schwefelnatrium zu bluten, zeigen sämtliche Schwefelfarbstoffe. Bei den meisten blauen Schwefelfarbstoffen jedoch wird der Farbstoff in Form seiner Leukoverbindung abgezogen, die, auf Filtrierpapier ausgegossen, nach kurzer Zeit wieder in Blau übergeht.)

Spektroskopische Untersuchung der Farbstoffe.

Läßt man weißes Licht auf die Lösung eines Farbstoffes fallen, so wird bekanntlich ein Teil der farbigen Strahlen, aus denen jenes zusammengesetzt war, absorbiert, ein anderer Teil hindurchgelassen. Zerlegt man das weiße Licht vorher durch ein Prisma in seine Komponenten, so findet ebenfalls die Absorption derselben Strahlen statt, diese werden im Spektrum ausgelöscht und an ihrer Stelle erscheinen nun mehr oder weniger scharf abgegrenzte dunkle Streifen. Die Intensität und Breite der letzteren wird wesentlich durch die Konzentration der Farbstofflösungen, sowie durch die Dicke der Schicht beeinflußt.

Die Absorption erstreckt sich zunächst auf die dem Farbstoff entsprechenden Komplementärfarben. So gibt z. B. eine verdünnte Lösung von Fuchsin einen schwarzen Streifen im Gelbgrün, während alle übrigen Farben hindurchgehen oder doch wenig geschwächt werden. Bei konzentrierteren Lösungen verbreitert sich der Streifen nach Blau hin, so daß dieses, sowie das Violett schließlich verlöscht werden. Die Absorptionsstreifen vieler Farbstoffe sind charakteristisch genug, um letztere bei einiger Übung dadurch identifizieren zu können. Es gehört aber immerhin große Übung dazu, um das Spektroskop mit Erfolg anwenden zu können. Im allgemeinen ist dasselbe nichts weiter als ein verschärftes Auge und man wird, wenn man nicht gelegentlich in grobe Irrtümer verfallen will, stets Vergleichsobjekte zur Hand nehmen müssen. Für spektroskopische Untersuchung von Farbstoffen genügen die zuerst von John Browning in London konstruierten Taschenspektroskope. Ein Vergleichsprisma an denselben ist durchaus zu empfehlen, da es ohne dasselbe schwierig ist, die Stellung der Absorptionsstreifen zu bestimmen.

Die Taschenspektroskope haben vor allem die große Bequemlichkeit des geradlinigen Sehens. Für bequemeren Gebrauch desselben hat H. Vogel ein sehr praktisches Stativ konstruiert. In Ermangelung des letzteren behilft man sich, indem man das Spektroskop in einen gewöhnlichen Bürettenhalter spannt und die zu untersuchenden Flüssigkeiten in Reagensgläsern oder besser in Fläschchen mit parallelen Wänden vor dem gegen ein Fenster gerichteten Spalt befestigt. Man stellt die Spalt- und Fernrohrverschiebung derart, daß die Fraunhoferschen Linien im zerstreuten Tageslicht scharf und deutlich hervortreten. Dabei ist das Vergleichsprisma derart zu dirigieren, daß man im Gesichtsfelde scheinbar ein einziges, durch eine dunkele Querlinie in zwei gleiche Hälften geteiltes Spektrum erblickt.

Zunächst suche man sich über die Lage der hauptsächlichsten Fraunhoferschen Linien zu orientieren, da diese gewissermaßen die

Skala für die Absorptionsspektra bilden. Eine eigentliche Skala ist an den Taschenspektroskopen schwierig anzubringen und für den vorliegenden Zweck auch leicht zu entbehren.

Die wichtigsten Frauenhofer'schen Linien werden mit den Anfangsbuchstaben des Alphabets: A, a, B, C, D, F, G, h, H′ und H″ bezeichnet. Von den Hauptlinien liegen A und B im Rot, C im Orange, D im Gelb, E im Grün, F im Blau, G im Indigo und H im Violett.

Da die Linie D im Gelb mit der Natriumlinie zusammenfällt, so dient dieselbe zweckmäßig als Ausgangspunkt für die Aufsuchung der anderen Linien. Man richtet am besten, während man das Tagesspektrum durch das Hauptprisma betrachtet, das Vergleichsprisma auf eine Kochsalzflamme und wird sich alsdann leicht über die links und rechts von der Natriumlinie liegenden Linien orientieren können, namentlich, wenn man die nachstehende Tabelle zu Hilfe nimmt. In letzterer sind die Lagen der Absorptionsspektra einiger Farbstoffe in der meist gebräuchlichen Weise durch Kurven angedeutet.

Dieselben sollen durch ihre Höhe und Form die Intensität der Verdunkelung und das allmähliche Abnehmen derselben nach den Seiten hin ausdrücken.

Die Absorption ist an der Stelle am stärksten, wo die Kurve ihren höchsten Punkt erreicht.

Letztere Tabelle ist keineswegs den heutigen Anforderungen entsprechend und soll nur als erläuterndes Beispiel dienen.[1])

J. Formánek[2]) hat auf Grund zahlreicher Beobachtungen nach folgendem Prinzip eine spektroskopische Methode zur Bestimmung der Farbstoffe bearbeitet.

Mittels eines Spektroskopes von geeigneter Dispersion wird zunächst die Form des Absorptionsspektrums der Farbstofflösung und somit die Gruppe, in welche der gesuchte Farbstoff gehört, bestimmt.[3])

Formánek unterscheidet folgende Formen:

1. ein symmetrischer Streifen, wie z. B. bei Anilinblau 2B, sprit-löslich (A);
2. ein Streifen mit einem schwachen gleichmäßigen Schatten rechts (Malachitgrün oder Patentblau [M]);

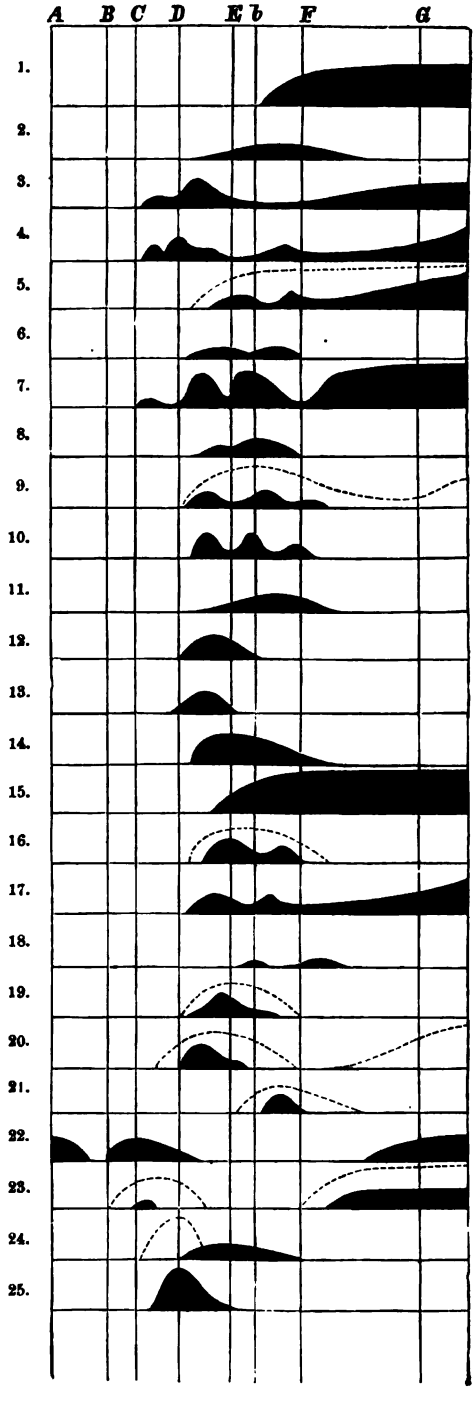
---

[1]) Vergleiche: M. Schütze, Zsch. f. phys. Ch. **9**, 109 und dann namentlich C. Grebe, Zsch. f. phys. Ch. **10**, 673: „Über Azofarbenspektra".

[2]) Zsch. f. Unters. der Nahr.- u. Genußmittel 1899, 260.

[3]) J. Formánek, Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. Berlin, Julius Springer, 1900. S. auch Z. f. angew. Ch. 1900 (Rob. E. Schmidt) und Z. f. F. u. Textil-Ind. 1902 (I) 289, 329, 505, 660; 1903 (II) 9, 45, 72, 95, 319, 369.

Fig. 115.



1. Alizarin in Alkohol.
2. - - - + NH_3.
3. - - Wasser + NH_3.
4. - - Alkohol + KHO.
5. Purpurin in Alkohol.
   - - - konzentriert (punktierte Kurve).
6. - - - + NH_3.
7. - - - + KHO.
8. - - - in Wasser.
9. - - - - - + Alaun.
   - - - - - - konzentriert (punktierte Kurve).
10. Purpurinamid.
11. Alizarinamid.
12. Fuchsin.
13. Korallin in Wasser.
14. - - Alkohol.
15. Rosolsäure.
16. Eosin in Alkohol.
    - konzentriert (punktierte Kurve).
17. - - in Amylalkohol.
18. - - sauer.
19. Safranin.
20. Naphthalinrot.
    - konzentriert (punkt. Kurve).
21. Fluorescein.
    - konzentriert (punkt. Kurve).
22. Jodgrün.
23. Methylrosanilin-Pikrat.
    - konzentriert (punktierte Kurve).
24. Anilinblau in Wasser.
    - - Alkohol (punkt. Kurve).
25. Methylviolett.

3. ein Streifen mit einem schwachen Schatten rechts und links (Bordeaux extra [By]);
4. ein Streifen allmählig nach rechts verzogen (wie z. B. bei Reinblau [t. M]);
5. ein Streifen allmählich nach links verzogen (wie z. B. bei Benzoviolett R [By]);
6. ein starker Streifen und ein schwacher Streifen rechts (wie z. B. Rhodamin oder Methylenblau);
7. ein starker Streifen und ein schwacher Streifen links (wie z. B. bei Guineaviolett 4 B [A] oder Nilblau R [B]);
8. zwei schwache Streifen zu beiden Seiten eines starken Streifens (wie z. B. bei Phloxin B [S] oder Neublau R [By]);
9. zwei nahe aneinanderliegende gleiche Streifen (Doppelstreifen) (wie z. B. bei Chromotrop 2 R [M]);
10. zwei ungleich wellenartig verbundene Streifen (Wellenstreifen) (wie z. B. bei Azoeosin [By]);
11. neben einem starken Streifen mehrere schwächere Streifen rechts oder links (wie z. B. bei Alizaringrün S [M], Alizaringranat R Teig [M] in Äthylalkohol, oder Janusblau G [M]);
12. eine einseitige Absorption (wie z. B. Naphtholgelb [M]).

Es sind dies die Absorptionsstreifen, welche bei den einfachen Farbstoffen im allgemeinen regelmäßig vorkommen.

Je nach der Form ihrer Absorptionsstreifen werden alle Farbstoffe in Gruppen und Untergruppen eingeteilt und zwar:

Grüne	Farbstoffe	in 6	Hauptgruppen,
Blaue	-	- 8	-
Rote	-	- 6	-
Gelbe	-	- 5	-

Jetzt bestimmt man mittels einer passenden, am Spektroskop angebrachten Meßvorrichtung die Lage des Absorptionsstreifens bezw. der Absorptionsstreifen, wodurch in vielen Fällen der Farbstoff schon charakterisiert ist.

Ist dies nicht der Fall, so teilt man die verdünnte Lösung des Farbstoffes in drei Teile, versetzt den ersten nach Vorschrift mit verdünnter Salpetersäure (1 : 5), den zweiten mit Ammoniak (Ammoniak vom spez. Gew. 0,96 = 1 : 5), den dritten Teil mit Kalihydrat (1 : 10) und beobachtet die Veränderung der Farbe und des Spektrums.

Auf Grund dieser Beobachtungen stellt man den betreffenden Farbstoff mit Hilfe der zu diesem Zwecke zusammengestellten Tabellen fest.

Bezüglich der letzteren ist auf die Formánekschen Publikationen zu verweisen.

Für absolut genaue Analysen ist ein großes Spektroskop[1]) erforderlich; für viele technische Analysen genügt ein Taschenspektroskop mit Wellenlängeskale (Zeiß-Jena).

Als Reagentien verwendet Formánek:

Salpetersäure 1 : 5,
Ammoniak: Ammoniak vom spez. Gew. 0,96 = 1 : 5,
Wäßrige Kalilauge (frisch und farblos) 1 : 10,
Alkoholische Kalilauge (farblos) 1 : 10,
Essigsäure 1 : 5,
Alaunlösung 1 : 12.

Als Lösungsmittel: Wasser, Alkohol 97-proz., Amylalkohol.

Die sichere Handhabung dieser Methode setzt große Übung voraus; selbst dann ist es oft schwer, sich vor Täuschungen zu bewahren. Bei den meisten gelben Farbstoffen und vielen Azofarbstoffen versagt sie vollkommen, da entweder gar keine oder nur äußerst verwaschene Streifen sichtbar werden und auch die Farbenreaktionen verschiedener Farbtsoffe oft ganz identisch erscheinen, oder dann so geringfügige Unterschiede in der Nuance zeigen, daß sie nur dem gutgeschulten Auge erkennbar sind.

Einheitliche Farbstoffe, die erwähnten Ausnahmen abgerechnet, sind in der Regel sicher zu erkennen.

Viel schwieriger gestalten sich die Verhältnisse bei Gemischen. An zirka 40 Proben, aus je zwei Farbstoffen bestehend, die auf Veranlassung des Verfassers spektroskopiert wurden, ergaben sich nur vereinzelt zutreffende Resultate.

Stehen jedoch nur kleine Proben für eine Untersuchung zur Verfügung — in Substanz oder in Form von gefärbtem Material — so wird man sich trotzdem dieser Methode bedienen müssen, der einzigen, die bei ausreichender Erfahrung unter solchen Umständen Erfolg verspricht, namentlich wenn es möglich ist, damit noch andere Reaktionen zu verbinden.

In solchen Fällen ist der Farbstoff für die Untersuchung vom Fasermusterchen unverändert abzuziehen. Dies kann häufig erreicht werden mittels 90-proz. Essigsäure oder Alkohol, Amylalkohol, oft auch mit farblosem Aceton und manchmal durch Anwendung mehrerer Lösungsmittel hintereinander. Die erhaltenen Lösungen werden alsdann zu den spektroskopischen Versuchen verwendet.

Photoskopie. Als Photoskopie bezeichnet P. Heermann[2]) das Verfahren der systematischen Prüfung von Farbstoffen (in Lösung oder

[1]) Zeiß-Jena; Krüß-Hamburg; Gustav Meißner-Berlin.

[2]) Dr. Paul Heermann, Koloristische und textilchemische Untersuchungen. Verlag von Julius Springer, Berlin, 1903, 82.

auf der Faser) bei verschiedenen Lichtquellen, das namentlich durch Arbeiten von Paterson (Journ. Soc. Dy. Col. 1896, 191; 1902, 90) wissenschaftlich zu begründen versucht worden ist.

Es beruht auf der Tatsache, daß viele Farbstoffe bei verschiedenen Lichtquellen in verschiedener Nuance erscheinen, und fußt auf der verschiedenen Zusammensetzung der Lichtquellen einerseits und der verschiedenen Absorptionsspektren der Farbstoffe andererseits. Diejenigen Farben, welche bei Tagesbeleuchtung gleiche Nuance zeigen, erleiden eine verschiedenartige Veränderung der Nuance unter künstlicher Beleuchtung, wenn ihre Absorptionsspektren verschieden sind; eine solche Verschiedenheit der Veränderung findet aber nicht statt, wenn die Absorptionsspektren und die sonstigen physikalischen Eigenschaften der Farbstoffe unter sich übereinstimmen. Die chemische Konstitution der Farbstoffe und die Art ihrer Ausfärbung auf die Faser ist dabei belanglos und beeinflußt das photoskopische Verhalten nicht direkt.

Paterson teilt die verschiedenen Lichtquellen in Gruppen ein, welche einen analogen Einfluß auf die Farbennuancen ausüben.

Als Normallicht wird das weiße zerstreute Tageslicht angenommen und alle Nuancenänderungen werden auf dieses bezogen.

Diesem am nächsten stehen das Magnesiumlicht und das elektrische Bogenlicht (1. Gruppe). Dann folgt das Auerlicht bezw. das Gasglühlicht (2. Gruppe), ferner der Reihe nach: Acetylenlicht, Kalklicht, Öllampenlicht, Gasschnittbrennerlicht, elektrisches Glühlicht, Kerzenlicht (3. Gruppe).

Beispiele der Nuancenänderungen: Fuchsin, Safranin, Benzopurpin und analoge Farbstoffe verlieren unter der künstlichen Beleuchtung der Gruppe 3 einen großen Teil ihres Blaustiches, indem sie sich dem Scharlachrot nähern.

Wollscharlach und die anderen hierher gehörigen Oxyazofarbstoffe werden lichter und gehen in Orange über.

Erythrosin-, Rhodamin- und andere Rosas dieser Farbstoffgruppe verwandeln sich gleichfalls in Orange.

Methylorange, Orange G und die anderen Oxyazoorangemarken werden heller und gelber bis weiß.

Auramin, Nitrazingelb, Tartrazin und alles Zitronengelb verblaßt merklich.

Chrysamingelb und andere rötere Gelb vertragen das künstliche Licht besser als Zitronengelb.

Säuregrün, Brillantgrün etc. mit gelbem Stich erhalten nur etwas stärkeren Gelbstich.

Malachitgrün, Methylgrün, Viktoriagrün und andere blaustichige Grün erscheinen bei Gas noch blauer.

Cyanin, Methylenblau, Patentblau, Diaminreinblau und andere grünstichige Blau erscheinen grüner als bei Tage und behalten diese Richtung auch in Mischungen bei.

Alkali-, Nacht-, Viktoriablau und andere Reinblau werden dunkler, spielen ins rötliche und gehen bisweilen sogar in Schiefergrau über. Ein geringer Zusatz von Zitronengelb schützt gewissermaßen das Blau gegen den störenden Einfluß der künstlichen Beleuchtung.

Echtsäureblau, Azosäureblau, Indulin, Bleu de Lyon, Resorcinblau und andere rotstichige Blau werden um so röter, je rotstichiger sie von Hause aus sind.

Kompositionsblau aus einem Blaugrün und Methylviolett nehmen mehr Rotstich an als Blau von homogener Zusammensetzung.

Basische Violett gleichwie das Azosäureviolett etc. erleiden einen Verlust an Blaustich und eine Zunahme des Rotstichs umsomehr, je rotstichiger die Marke ist. Die gelben Strahlen des künstlichen Lichtes vereinigen sich mit dem blauen Bestandteil des Violetts zu einem Grau und erhöhen die Wirkung des roten Bestandteils im Violett auf das Auge. Helles Violett wird zu Rosa, dunkles zu Granat- bis Hochrot.

Orseille wird bedeutend röter.

Ebenso wird wesentlich röter ein mit Alizarin und Chrombeize hergestelltes Bordeaux auf Wolle.

Alizarinrot auf Wolle mit Alaunbeize wird heller und gelber bis zu Scharlach.

Alizarin-Eisen-Lila erhält einen Rotstich.

Füstel- und Gelbholzgelb auf Wolle werden rötlich nuanciert.

Patentfustin verändert sich kaum.

Kamala-Orange erleidet ebenfalls kaum eine Veränderung.

Indigo-Karmin und andere Indigopräparate verlieren ihren Grünstich, werden röter und schmutziger.

Dunkles Indigoblau (Küpenblau) geht bei künstlichem Licht nahezu in Blauschwarz über.

Für den allgemeinen Gebrauch eignet sich das Verfahren nicht; einmal fehlen die ausreichenden Unterlagen, wie wir sie z. B. für die spektroskopischen Untersuchungen in den Formánekschen Arbeiten besitzen, andererseits steht der Aufwand an Mitteln in keinem Verhältnis zur Bedeutung der zu erwartenden Ergebnisse. In besonderen Fällen lassen sich vielleicht Anhaltspunkte gewinnen, welche die auf anderem Wege erhaltenen Resultate in willkommener Weise ergänzen.

II. In der Natur vorkommende organische Farbstoffe[1]).

1. Blaue Farben.

Indigo.

Wird in Ostindien, Coromandel, Java, China, Zentral- und Südamerika, Brasilien), West- und Nordafrika und an vielen sonstigen Orten aus der angebauten oder (wie u. a. in Westafrika) auch wild wachsenden Indigopflanze gewonnen. Wichtigste Varietäten: Indigofera tinctoria, I. Anil, I. disperma, I. argentea. Über Anbau der Indigopflanzen und Gewinnung des Indigos vgl. Köchlin-Schwarz (Bull. Mulh. 28, 307), Dépierre (Bull. soc. ind. Rouen 1876, 434; Dingl. 225, 601), Rawson (Journ. soc. of Dyers and Colorists 1886, 140; Chem. Ind. 1887, 110) und „Zentralblatt für Textilindustrie" (1890, No. 3).

Die besten Handelssorten sind Bengal-, Java- und Guatemala-Indigo, außerdem kommen Coromandel-, Manila-, Madras-, Senegal-, Isle de France-, Ägyptischer, Caracas-, Brasil-, Kuba-, Jamaika-, Domingo-, Louisiana- und mexikanischer Indigo im Handel vor.

Es gehört langjährige Übung dazu, um diese zahlreichen Indigosorten nach dem äußeren Ansehen auf ihre Güte sicher oder annähernd sicher zu prüfen. Je leichter ein Indigo ist, je blauer und nur wenig ins Violette spielend seine Farbe, je lebhafter und ins Gelbe spielend der Kupferglanz beim Reiben, desto besser ist er; dagegen desto geringer, je größer sein spezifisches Gewicht, je violetter die Farbe, je dunkler und roter der Kupferglanz im Striche. Beim Einkaufen hat man namentlich auch Färbung, Form und Glanz des Bruches zu beobachten. Der Bruch eines guten Indigos muß gleichförmig, matt, reinblau oder violettblau sein und, mit einem glatten Körper gerieben, einen lebhaften, fast goldähnlichen Metallglanz annehmen.

I. Asiatischer Indigo. a) Bengalindigo kommt nach v. Cochenhausen[2]) in allen Qualitäten und Farben in den Handel.

---

[1]) Vgl. auch v. Cochenhausen, Die in der Färberei noch verwendeten natürlichen Farbstoffe. Z. f. angew. Ch. 1904, 874.

[2]) Muspratts Chemie, Braunschweig. 4. Aufl. 1889, III, 136. Die nachfolgende Einteilung und Charakterisierung der hauptsächlichsten Indigosorten, welche wir bei der Wichtigkeit der äußeren Prüfung und Beurteilung derselben für den Indigohandel unverkürzt bringen, rührt von Girardin (Leçons de chim. élément. 2, 604) her.

Die besten Sorten, welche kubische oder prismatische Stücke von 5 bis 8 cm Seitenfläche mit etwa 75 Proz. Indigo bilden, sind schön dunkelblau, von feinem und gleichmäßigem Korne, sie haften an der Zunge, lassen sich leicht pulverisieren und nehmen beim Reiben mit dem Finger Kupferglanz an.

Nächstdem kommt der rotviolette Indigo mit purpurfarbenem Ton und gleichmäßigerem und glänzenderem Bruch; er ist dichter und härter. Der rote Farbenton rührt von der Anwesenheit einer größeren Menge von roten und braunen Extraktivstoffen her. Unter ihnen findet man gerade die Indigoarten, welche beim Anstellen der Küpen die besten Resultate geben. Die schlechtesten Qualitäten sind wie bei den anderen Sorten diejenigen, deren Farbe hellblau mit einem Stich ins Graue oder Grüne ist. Diese Färbung zeigt die Anwesenheit einer großen Menge von Extraktivstoffen an, welche jedoch von dem für die purpurfarbenen Arten charakteristischen Indigbraun verschieden sind und sich beim Färben vollkommen indifferent verhalten. Ein derartiger Indigo ist hart, dicht, haftet wenig oder garnicht an der Zunge und nimmt beim Reiben keinen Kupferglanz an.

b) Coromandel- oder Oude- (Auhd-) Indigo ist den bengalischen Mittelsorten gleich und kommt in harten, schweren, wenig spröden Stücken in den Handel.

c) Manilaindigo stammt von den Philippinen und bildet lebhaft blaue Stücke, die aber nicht den vollen Kupferstrich zeigen; geringere Sorten sind schwerer, hart und im Bruche von mattblauer Farbe. Er ist öfter mit Ton und kohlensaurem Kalk verunreinigt und wird weniger zum Färben als zum Bläuen angewendet.

d) Madrasindigo hat einen körnigen, rauhen Bruch, geringen Kupferglanz, enthält weniger Farbstoff, ist ebenso leicht wie der Bengalindigo und haftet wenig an der Zunge. Die kubischen Stücke zeigen noch den Eindruck des Zeuges, auf welchem der Indigo zum Trocknen gelegen hat.

e) Javaindigo zeichnet sich durch große Reinheit des Farbstoffes aus, da er nur sehr geringe Mengen von Extraktivstoffen enthält. Der geringe Gehalt an Farbstoff rührt von der Anwesenheit tonartiger Beimengungen her.

2. Afrikanischer Indigo. a) Ägyptischer Indigo besteht aus großen, würfelförmigen, leichten, trockenen, dunkelblauen Stücken mit lebhaft glänzendem Strich und glattem Bruch.

b) Indigo von Isle de France kommt in kleinen Würfeln, welche dem Manillaindigo ähnlich sind, in den Handel.

c) Senegalindigo kommt selten in den Handel und ist weit mehr mit erdigen Substanzen verunreinigt als die anderen Sorten. Die nicht verunreinigten Sorten sind sehr wertvoll.

3. Amerikanischer Indigo. a) Guatemalaindigo bildet unregelmäßige Stücke von verschiedener Gestalt und Größe. In seinen Eigenschaften nähert er sich dem Bengalindigo; die besseren Sorten sind sehr oft mit geringerer Ware vermischt, so daß die Wertbestimmung sehr schwer ist.

b) Caracasindigo ist dem Guatemalaindigo meistens gleichwertig, jedoch weniger geschätzt als dieser.

c) Brasilindigo ist eine schlechtere Sorte, gewöhnlich schieferblau, hart, rauh und ohne Glanz.

Bestandteile. Es ist zu beachten, daß die Güte des Indigos, sowie seine Farbstoffmenge weniger von seiner Herkunft, als von der mehr oder weniger sorgfältigen Art seiner Darstellung abhängt.

Indigo enthält außer dem Indigblau, Indigbraun, Indigrot Indigleim und Mineralstoffe. Ein guter Bengalindigo enthält etwa:

Indigblau	61,4
Indigrot	7,2
Indigbraun	4,6
Indigleim	1,5
Mineralstoffe	19,6
Wasser	5,7
	100,0

Der Gehalt an Indigblau (Indigotin) variiert (abgesehen von ganz schlechten Sorten, wie sie beispielsweise in Westafrika zuweilen sich finden s. o.) zwischen 20 und 90 Proz. und beträgt im Mittel 40—50 Proz. Das Indigrot (Indirubin) ist in Alkohol, das Indigbraun in Alkalien löslich. Letzteres soll in Indigosorten, bei deren Herstellung Kalk verwendet wurde, in größeren Mengen vorhanden sein. Um Indigblau von den übrigen Bestandteilen des Indigos möglichst zu befreien, zieht man den Indigleim mit verdünnter Säure, das Indigbraun mit verdünnter Natronlauge, das Indigrot mit kochendem Alkohol der Reihe nach aus, worauf der Indigo und der unlösliche Teil der Mineralsalze zurückbleiben. Oder man scheidet Indigblau und Indigrot zusammen mittels der von Rawson (siehe weiter unten) angegebenen Hydrosulfitküpenmethode aus und entfernt das Indigrot durch Auskochen mit Alkohol in einem Extraktionsapparate.

Das Indigblau ist mehr oder weniger löslich in Anilin, Chloroform, Eisessig[1]), Benzol, Nitrobenzol, Toluol, Phenol, Kreosot, Amylalkohol, Aceton, Stearinsäure, Paraffin und hochsiedendem Petroleum. Nicht alle diese Lösungen zeigen dieselbe Färbung. Während z. B. Chloroform- und Anilinlösung indigblau gefärbt sind, besitzt die Paraffinlösung (und

[1]) Vorschlag von Lenz (Z. f. anal. Ch. 1887, 550 u. 1890, 101).

die Lösung in rauchender Schwefelsäure) die purpurrote Farbe des Indigdampfes, ein Verhalten, welches gewissermaßen an dasjenige des Jods erinnert (Nietzki, Chemie d. organ. Farbstoffe. Berlin, Springer. 1889, 194). In heißer konzentrierter Kalilauge löst sich das Indigblau mit orangegelber Farbe.

Bekannt ist das Verhalten des Indigos gegen Reduktionsmittel, wie hydroschweflige Säure, Traubenzucker, Zinkstaub, Zinnoxydul, Eisenoxydul (Küpenbildung), und des gebildeten Indigweißes an der Luft.

Aus dem Indigo werden verschiedene ***Indigopräparate*** (Indigblauschwefelsäure, Indigkarmin, Indigpurpur, Indigviolett) dargestellt. Die Indigblauschwefelsäure erhält man durch Behandeln von feingepulvertem Indigo mit rauchender Schwefelsäure oder einem Gemenge derselben mit englischer Schwefelsäure, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, in Wasser gebracht, dieses klar blau färbt, ohne noch einen unlöslichen Niederschlag zu geben.

Wird eine Lösung der Indigblauschwefelsäure von zirka 20° Bé. stark mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von Soda neutralisiert oder (und billiger) mit einer gesättigten Kochsalzlösung ausgefällt, so entsteht indigblaudisulfosaures Natrium, $C_{16}H_8(NaSO_3)_2N_2O_2$ (Indigkarmin), welches in der sulfathaltigen Mutterlauge unlöslich, in reinem Wasser aber löslich ist. Man unterscheidet im Handel drei Sorten Indigokarmin, welche durchschnittlich (nach Girardin, Leçons de chim. élément. 2, N 618, 216) folgende Zusammensetzung haben:

		Wasser	Indigo	Salze
Karmin	I	89	4,96	5,7
-	II	85	10,02	4,8
-	III	73,7	12,04	13,9

Um die Güte des Indigokarmins zu erkennen, genügt es nach Mierzinski („Die Erd-, Mineral- und Lackfarben", 1881, 216) eine kleine Menge auf nicht geleimtes Papier (Filtrierpapier) zu bringen. Ist das Produkt unrein, so wird sich bald ein grüngefärbter Ring um die Probe herum bilden. Der Ring entsteht aber nicht, wenn der Karmin gut getrocknet war. Um nun ein gutes Resultat zu erhalten, muß die Probe erst mit kochendem Wasser angerührt werden. Zu besseren Resultaten gelangt man durch das Ausfällen, indem man eine bestimmte Menge mit alaunierter und mit Weinstein gebeizter Wolle behandelt, welche allen blauen Farbstoff fixiert, während der grüne zurückbleibt und alsdann von Seide aufgenommen werden kann. Das unliebsame Auswittern des getrockneten Indigokarmins verhindert man durch einen Zusatz von 3 bis höchstens 4 Gewichtsprozenten Glyzerin (auf trockenen Indigokarmin bezogen).

Wird 1 Teil feingepulverter Indigo in Teigform mit der 20-fachen Menge Schwefelsäure allmählich übergossen und die Temperatur durch äußere Abkühlung hierbei niedrig gehalten (damit größere Mengen von Indigblaumonosulfosäure entstehen), so erhält man nach etwa ½-stündiger Einwirkung ein stark rotviolettes Produkt. Die Prüfung der Farbe durch Bestreichen einer Glasscheibe, welche man gegen das Licht hält, ist hinlänglich zuverlässig zur Beurteilung, ob das Präparat recht ausgefallen. Man bringt nun den Brei in viel Wasser, filtriert von der gleichzeitig gebildeten Indigblauschwefelsäure ab und erhält durch Waschen reinen Indigopurpur. Derselbe kann beliebige Zusätze von Orseille ertragen und gibt auf Wolle ohne jede vorherige Beize ein schönes Violett.

Auf ähnliche Weise erhält man Indigviolett, indem man bei der Einwirkung der Schwefelsäure, statt zu kühlen, schwach erwärmt und dabei weniger Säure anwendet.

Wir kommen nun zur chemisch-physikalischen ***Wertprüfung des Indigos.***

a) Das spez. Gewicht gestattet gewisse, aber keineswegs ganz sichere Schlüsse auf den Farbstoffgehalt des Indigos. G. Leuchs (J. pr. Ch. 4, 349) stellt hierfür folgende Tabelle auf:

Spez. Gewicht.	Farbstoff.
1,324	56—56,5 Proz.
1,332	55 -
1,343	54,5 -
1,350	53 -
1,372	49,5—52 -
1,371	49 -
1,351	47 -
1,364	46,5 -
1,381	44 -
1,384	43 -
1,412	40 -
1,432	39 -
1,437	37 -
1,455	30,5 -

Die hier mitgeteilten Zahlen stellen, was wohl zu beachten, das Mittel aus einer Reihe erhaltener Zahlen vor.

b) Feuchtigkeit. Trocknen bei 100°. Ein guter Indigo verliert hierbei 3—7 Proz.

c) Asche. 1 g getrockneter Indigo wird im Platintiegel verascht. Der Aschengehalt des Indigos ist zwar sehr wechselnd, doch macht

ein Gehalt von mehr als 10 Proz. denselben einer Fälschung mit mineralischen Stoffen (Kreide, Kalk, Bleiasche, Sand, gepulvertem Schiefer, Graphit u. dergl.) verdächtig. Zum Nachweis derselben schlämmt man eine Portion feingepulverten Indigo in einem größeren Kelchglase und prüft nach bekannten Methoden einen etwa entstehenden Bodensatz. Guter Indigo muß auf Wasser schwimmen und sich in demselben völlig zerteilen lassen, ohne einen erdigen oder sandigen Bodensatz zu geben.

d) Fremde organische Beimengungen. Mit wenig Wasser verrieben, darf Indigopulver keine schleimige Flüssigkeit (Gummi, Dextrin) geben und seine Lösung in Salpetersäure muß auf Zusatz von Jodkalium klar bleiben (Bläuung zeigt Stärke an). Hin und wieder enthält der Indigo eine Beimengung von Blauholzlack. Sehr oft wird nach Mierzinski („Die Erd-, Mineral- und Lackfarben", 1881, 200) das Pulver eines guten Indigos in die Suronen einer schlechteren Sorte geschüttet, damit sie durch Umhüllung mit einem besseren Indigo dessen äußeres Ansehen gewinnen soll. Es sind sogar Fälle vorgekommen, wo man in den Suronen eines Guatemalaindigos nachgemachten Indigo aus Erde und Indigostaub fand.

Nach H. Quantin konnte in einer aus Kalkutta bezogenen Probe Indigo ein Oxalsäurezusatz festgestellt werden, welcher die Ware bei der Indigobestimmung nach der Permanganatmethode höher prozentig erscheinen lassen sollte (Ann. Chim. anal. appl. 7, 256—57. Ch. Centralbl. 1902 (II), 547).

Wertbestimmung des Indigos durch Probefärben. von Cochenhausen (Muspratts Chemie, 3. Aufl. III, 121) gibt hierzu folgende Anleitung:

Man verwandelt 1 g reines Indigblau durch Behandeln mit 20 bis 25 g konzentrierter Schwefelsäure in Indigblausulfosäure und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14. 15, 16, 17, 18, 19, 20 ccm dieser Lösung bringt man in 20 Kochgefäße, setzt 500 ccm Wasser hinzu und färbt in jedem dieser 20 Farbbäder, unter allmählicher Erhöhung der Temperatur bis zum Kochen, eine Probe von Wollengarn oder eines feinen Wollengewebes, welche genau 5 g wiegt und vor dem Ausfärben sorgfältig mit einer Lösung von 10 g kohlensaurem Ammonium in 1 Liter Wasser von 30—40° C. entfettet und hierauf gewaschen worden ist. Nach $^3/_4$ Stunden werden die Muster aus den Farbbädern, welche nun fast vollständig entfärbt sind, genommen und, nachdem sie kalt geworden sind, mit reinem Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet. Diese Muster bilden nebeneinander gelegt eine Farbenskala, welche, vor Licht und Luft geschützt, längere Zeit unverändert bleibt. Wenn man nun 1 g einer guten Durchschnittsprobe eines zu untersuchenden Indigos in Indigblausulfosäure verwandelt, das

Produkt in 1 Liter Wasser löst und 5 g Wollengarn oder eines feinen Wollengewebes mit 20 ccm dieser Lösung ausfärbt, so kann man bei einiger Übung leicht finden, mit welchem Muster der Farbenskala das gewaschene und getrocknete Muster eine übereinstimmende Färbung besitzt. Wenn z. B. das Muster in seiner Färbung mit No. 13 der Skala übereinstimmt, so haben 20 ccm des zu untersuchenden Indigos denselben Wirkungswert gehabt, wie 13 ccm einer mit reinem Indigblau hergestellten Lösung; der untersuchte Indigo enthält daher 65 Proz. reines Indigblau.

Indessen wird eine solche Farbenskala, zu deren Herstellung Farbstoffmengen verwendet wurden, welche eine arithmetische Reihe bilden, nicht dasjenige vorstellen, was der Färber als eine Schattierung bezeichnet. Wenn die Skala gleichmäßig schattiert sein soll, so müssen die zu ihrer Herstellung verwendeten Farbstoffmengen eine geometrische Reihe bilden. Man verdünnt eine Lösung von Indigblausulfosäure, welche aus 0,2 g Indigblau dargestellt worden ist, auf 1000 ccm und färbt ein Muster von 5 g Wollengarn mit 100 ccm dieser Lösung. Das hierbei erhaltene Farbmuster zeigt den dunkelsten Farbenton der Skala und ist mit 20 mg Farbstoff gefärbt worden. Hierauf verdünnt man 800 ccm der übrig gebliebenen Farbstofflösung auf 1000 ccm und färbt mit 100 ccm dieser Lösung ein zweites Garnmuster von 5 g Gewicht; dasselbe ist nun mit $^8/_{10}$ der Farbstoffmenge gefärbt, welche zur Herstellung des dunkelsten Musters verwendet worden ist. 800 ccm der übrig gebliebenen Indigolösung werden abermals mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt, mit 100 ccm dieser Lösung, welche 12,8 mg $= {}^8/_{10} \cdot 16$ mg Indigo enthält, wird das dritte Muster gefärbt usw.

Soll entschieden werden, welche von vorliegenden Sorten Indigo mit Berücksichtigung des Preises am rentabelsten ist, so verwendet man zum Probefärben nicht gleich große Farbstoffmengen, sondern diejenigen Mengen, welche gleichen Preisen entsprechen. Wenn z. B. von folgenden vier Indigoproben

	Preis pro 1 kg
1. Java	12 Mark.
2. Bengal	11 -
3. Kurpah I	7,8 -
4. Kurpah II	6,6 -

je 1 g mit konzentrierter Schwefelsäure in Indigblausulfosäure verwandelt und das Produkt auf Liter verdünnt worden ist, so müssen, wenn die Preise dem Gehalte an Indigblau entsprechen, 11 ccm Java, 12 ccm Bengal, 16,9 ccm Kurpah I und 20 ccm Kurpah II übereinstimmende Färberesultate geben. Wenn dieses nicht der Fall ist, so wird man leicht entscheiden können, welche der Proben die preiswerteste ist.

J. Großmann (Österr. Wollz. 1897, 1076; Fischer, Jahresb. 1897, 630) unterwirft den Indigo, bevor er ihn behufs Vornahme des Probefärbens in Karmin umwandelt, einer Reinigung durch Behandeln mit heißer Salzsäure und Natronlauge.

B. W. Gerland (Journ. Soc. Chem. Ind. 15, 15) führt den Indigo mit Schwefelsäure (1,67) bei 100° zunächst in die unlösliche Indigomonosulfosäure und diese durch konzentrierte Schwefelsäure bei 100° in die lösliche Disulfosäure über. Ist die Lösung der letzteren dunkel gefärbt, so empfiehlt es sich, den Indigo vor dessen Anwendung zur Analyse mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd zu reinigen.

Kolorimetrische Prüfung. Nach W. F. Koppeschaar[1]) hat sich die Gewinnung des Indigos in den letzten Jahren derart verändert, daß die bisherigen Untersuchungsmethoden ihre Brauchbarkeit verlieren. Die jetzige Handelsware enthält viel mehr, bisweilen bis über 10% Indigorot als die frühere. Deshalb ist neben der Bestimmung des Indigoblaus auch die des Indigorots notwendig. Zu diesem Zwecke schlägt er folgende Verfahren vor.

1. Bestimmung von Indigblau in Indigosorten, welche wenig Indigrot enthalten. 0,5 g des fein zerriebenen und ganz durchgesiebten Indigomusters werden mit 25 ccm reiner Schwefelsäure im Kölbchen unter zeitweiligem Umschütteln 6 Stunden bei höchstens 60° digeriert, in 250 ccm-Meßkolben aufgefüllt und unter Verwerfung des zuerst Durchgehenden filtriert, 25 ccm des Filtrates werden im Becherglas mit 75 ccm gesättigter Kochsalzlösung vermischt, das gefällte Indigokarmin abfiltriert, mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, in 500 ccm Meßkolben mit siedend heißem Wasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt. In der Lösung ist das Indigblau mit dem Kolorimeter von Laurent gegen eine reine Indigotinlösung von 0,1 g in 1 l mit großer Genauigkeit bestimmbar.

2. Bestimmung von Indigblau und Indigrot in natürlichem (und synthetischem) Indigo. Sie beruht auf der Löslichkeit von Indigrot und Indigbraun in Essigsäure, worin Indigblau unlöslich ist, und darauf, daß erstere bei Verdünnung oder teilweiser Neutralisation wieder gefällt werden. 0,5 g der fein gepulverten Durchschnittsprobe werden in einem Erlenmeyer-Kolben von 8—9 cm Durchmesser mit 100 ccm Eisessig eine Stunde lang bei 100° auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Indigrot in Lösung geht. Hierauf legt man den Kolben so schief, daß die Flüssigkeit bis an den Rand reicht, und filtriert nach dem Erkalten, sobald sich alles Unlösliche abgesetzt hat. Der

[1]) Z. f. anal. Ch. 38, 1. S. auch: P. T. Hazewinkel (Ein neuer Indigo, dessen Analyse und die des Indigorein B. A. S. F.); Chem.-Ztg. 1900, 339.

zur Filtration verwendete Trichter soll einen Durchmesser von 8 cm haben; der untere Teil des Halses wird mit etwas Glaswolle ausgefüllt, darauf folgen bis etwa 1 cm unter den konischen Teil des Trichters sandkorngroße Bimssteinstückchen und auf diese, als eigentliches Filter, eine Schicht ausgeglühten, wolligen Asbests, welchen man sanft andrückt. Beim Filtrieren muß sehr vorsichtig verfahren werden, so daß zunächst kein ungelöster Indigo in den Trichter gelangt. Es gelingt das Abgießen der Lösung des Indigrots bis auf 6 ccm Flüssigkeit, die man bei einem geringen Gehalte der Probe an Indigrot vernachlässigen kann; andernfalls fügt man zum Rückstand im Kolben noch etwas Eisessig und gießt die Flüssigkeit so gut wie möglich von dem Ungelösten in den Trichter ab. Nach erfolgter Filtration werden Bimsstein und Glaswolle aus dem Trichterhals entfernt, das Asbestfilter mittels Glasstab aus dem umgestülpten Trichter in den Kolben gestoßen und der Trichter schließlich mit 50 ccm reiner Schwefelsäure in den Kolben nachgespült. Durch zweistündiges Erwärmen des Kolbeninhaltes auf 70° verwandelt man das Indigblau in die Sulfosäure, gießt deren Lösung in einen 250 ccm-Meßkolben und füllt nach dem Erkalten bis zur Marke mit Wasser auf. 25 ccm dieser Lösung werden auf 500 ccm verdünnt; in dieser Flüssigkeit wird der Gehalt an Indigblau kolorimetrisch bestimmt. Zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeit (0,1 g Indigotin auf 1 l) verwendet man reinen Indigo (Fabrikat der Badischen Anilin- und Sodafabrik), welcher bei 100° mit Eisessig behandelt, dann abfiltriert und getrocknet wird. Für die Bestimmung des Indigorots wird die Lösung benützt, welche bei Behandlung des Indigos mit Eisessig erhalten wurde. 5 bis 25 ccm derselben werden in einem Becherglase teilweise mit Natronlauge neutralisiert (5 ccm der Eisessiglösung erfordern 12 ccm einer 20-proz. Natronlauge), wodurch sich das Indigrot abscheidet. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 5-proz. Natronlauge (zur Entfernung des Indigbrauns) gewaschen und in getrocknetem Zustande samt Filter in einem 50 ccm-Meßkolben mit Eisessig geschüttelt und die entstandene Indigrotlösung kolorimetrisch bestimmt. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung, welche im Liter 0,05 g Indigrot enthält. (Das reine Indigrot bereitet man sich aus fein zerriebenem Javaindigo durch Erhitzen mit Eisessig und darauf folgendes Verdünnen der von Indigblau abfiltrierten Lösung mit Wasser, wodurch das Indigrot abgeschieden wird. Der Niederschlag wird abfiltriert und zur Entfernung des Indigbraun mit Natronlauge gewaschen. Durch Sublimation bei niedrigem Druck läßt sich das so erhaltene Indigrot leicht reinigen.)

Beträgt der Gehalt eines Indigos an Indigrot mehr als 10 Proz., so muß die Lösung des letzteren mit dem gleichen Volumen Eisessig

verdünnt werden. Ist der Gehalt an Indigrot sehr gering, so wird die Vergleichslösung in entsprechender Weise verdünnt.

Zur Bestimmung des Indigrots im synthetischen Indigo werden nur 0,1 g angewandt, im übrigen verfährt man genau gleich, nur wird die Normallösung aus synthetischem Indigrot hergestellt.

Für die kolorimetrischen Methoden ist es nach Brylinski (Bull. Soc. Ind. Mulh. 1897, 332) notwendig, eine Lösung von rein blauer Farbe, d. h. eine Lösung, welche ausschließlich Disulfosäure enthält, anzuwenden. Zu deren Darstellung verfährt man, wie folgt.

Man gibt in einen Rundkolben:

1 g Indigo
20 g Glaspulver
20 ccm H_2SO_4 66° Bé.
5 ccm Oleum à 25 Proz. SO_3-Gehalt,

verschließt und läßt unter öfterem Schütteln 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Man kann auch in kürzerer Zeit (sechs Stunden) sulfonieren, indem man

1 g Indigo und
20 g Glaspulver mit
25 ccm H_2SO_4 66° Bé. auf 100° erhitzt.

Auf diese Art erhält man ausschließlich Sulfosäure, die sich in Wasser mit blauer Farbe löst.

Eine solche Lösung empfiehlt sich auch für die titrimetrischen Methoden, weil der violette Stich, den Tri- und Tetrasulfosäuren in wäßriger Lösung zeigen, die Deutlichkeit des Farbenumschlages vermindert.

Indigotinbestimmung nach Ulzer (Mitt. technol. Gew. Mus. Wien 1892, 214).

1 g fein gepulverter Indigo wird mit 50 ccm 5-proz. wäßriger Natronlauge und 10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und während 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, dessen Durchmesser 10—12 cm beträgt, filtriert. Sollte zu Anfang die Flüssigkeit trüb durchlaufen, so genügt in der Regel ein zweites Aufgießen, um sie zu klären. Der mit warmem Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure (1 : 10), hierauf abermals mit Wasser und zuletzt mit siedendem Alkohol gewaschene Niederschlag wird bei 100° getrocknet und gewogen. Das Waschen mit Alkohol ist so lange fortzusetzen, bis das Filtrat nicht mehr braun oder rot, sondern blaßblau gefärbt abläuft. Das getrocknete Indigotin wird verascht und die geringe Aschenmenge in Abzug gebracht.

E. Stolba (Dy. Calic. Printer; Färberztg. 1894/95, 110) verfährt ähnlich. Er extrahiert mit Salzsäure, wäscht mit Ammoniak, dann mit Alkohol, wiegt und verascht.

Voeller (Zeitsch. f. angew. Chem. 1891, 110) ermittelt in dem zuvor chemisch gereinigten Indigo den Stickstoff nach Kjeldahl und berechnet durch Multiplikation der gefundenen Zahl mit 9,36 das Indigoblau.

Bestimmungen des Indigotingehaltes durch Sublimation sind trotz guter Resultate, die Tennant (Journ. Amer. Chem. soc. **6**, 185; Chem. Ind. **7**, 297) erhalten haben will, der Unsicherheit wegen nicht zu empfehlen.

Die Extraktionsmethode beruht auf der Behandlung einer gewogenen Probe des Indigos mit einem geeigneten Lösungsmittel und Abwiegen des aus der erhaltenen Lösung krystallisierten Indigotins.

Hönig (Zsch. f. angew. Chem. 1889, 280) extrahiert den mit Bimssteinsand gemengten Indigo in einem besonderen Extraktionsapparat [1]) mit Anilin oder Nitrobenzol. Das aus der eingemengten Lösung nahezu vollständig in Krystallen ausgeschiedene Indigotin wird nach dem Verdünnen der konzentrierten Lösung mit dem 5—6-fachen Volumen Alkohol gewogen und aus dem erhaltenen Gewicht und unter Berücksichtigung des Lösungskoeffizienten des Lösungsmittels für Indigoblau der Gehalt berechnet.

J. Schneider (Zsch. f. anal. Chem. **34**, 347; Klauser, Österr. Chem.-Ztg. 1899, 521) gewinnt aus der zu untersuchenden Probe den Farbstoff durch Extraktion mit kochendem Naphthalin und trennt dieses dann von ersterem durch Äther.

Brandt (Rev. intern. Falsific. **10**, 130) ersetzt in Schneiders Verfahren das Naphthalin durch Anilin, da beim Filtrieren der ätherischen Naphthalinlösung Naphthalin leicht auskrystallisiert und große Mengen Äther zum Auswaschen nötig sind. Man extrahiert 0,2 g Indigo im Soxhlet-Extraktor ½—1 Stunde mit Anilin und läßt erkalten. Das Indigotin krystallisiert aus. Dann setzt man Wasser und Salzsäure zu, um alles Anilin in Lösung zu bringen, filtriert durch ein tariertes Filter, wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und schließlich mit Alkohol, der höchstens 0,5 Proz. des Gesamtindigotins löst.

Nach A. Brylinski (Bull. Soc. Ind. Mulh. 1898, 33) ist die Bestimmung des Indigotins durch siedendes Anilin mit zwei Fehlerquellen behaftet.

---

[1]) Geliefert von der Firma J. W. Rohrbecks Nachfolger, Wien, Kärntnerstraße 59.

Einmal wird durch länger dauernde (3—4 Stunden) Einwirkung von Anilin ein Teil des Indigotins zerstört (bis zu 30—40 Proz.) und andererseits enthält das aus Anilin krystallisierte Indigotin molekular gebundenes Anilin (zirka 10 Proz.). Da Brandt nur zirka ½ Stunde kocht, so können sich bei seiner Arbeitsweise die beiden Fehler ungefähr ausgleichen, so daß das Endresultat ein genügend genaues ist.

Das Verfahren von B. W. Gerland (Journ. Soc. Chem. Ind. 15, 15) beruht auf der Anwendung von Nitrobenzoldämpfen.

Zur Extraktion hat er einen besonderen Apparat zusammengestellt, der die Extraktion und Krystallisation des Indigotins in einer halben Stunde ausführen läßt. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich das Indigotin in feinen Krystallen aus. Nur eine Kleinigkeit davon bleibt in Lösung und dieser Fehlerquelle weicht Gerland dadurch aus, daß er das Nitrobenzol vor dem Gebrauche kalt mit Indigotin sättigt.

Die Indigotinkrystalle enthalten noch 3—6 Proz. Unreinigkeiten, die ihnen durch Behandeln mit Salzsäure oder besser mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd entzogen werden, bevor man sie wiegt.

Nach Gerland ist diese Bestimmung mit einem Fehler von 0,1 bis 0,2 Proz. behaftet, weil das Indirubin in kaltem Nitrobenzol etwas leichter löslich sei als das Indigotin.

(Nach Rawson (Journ. Dyer and Col. 1896, 83) ist Indirubin nicht nur etwas, sondern ziemlich viel leichter löslich in kaltem Nitrobenzol, als das Indigotin; er glaubt deshalb, daß der Fehler größer sei.)

A. Brylinski (Bull. Soc. Ind. Mulh. 1898, 37; Rev. génér. Mat. Color. 1898, 52) schlägt als Lösungsmittel Eisessig vor. Das Prinzip der Methode beruht auf der Tatsache, daß Eisessig bei Siedehitze beträchtliche Quantitäten von Indigotin zu lösen vermag, während 20 bis 30-proz. Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur davon nichts aufnimmt. Die Operation wird in einem Soxhlet ausgeführt und hat allerdings den Nachteil, ziemlich viel Zeit in Anspruch zu nehmen. Um 0,150 g Indigo zu erschöpfen, bedarf es eines fünfstündigen Kohobierens. Ist die Extraktion beendet, so gießt man die Eisessiglösung in ein Becherglas und verdünnt mit dem vierfachen Gewicht kalten Wassers. Der Niederschlag wird auf ein tariertes Filter gebracht, mit kochendem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen.

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Indigos in Substanz und auf der Faser wird von R. Möhlau und M. R. Zimmermann folgendermaßen beschrieben (Z. f. Farben- u. Text.-Ch. 1903, 189):

Ausführung der Methode: Man wiegt 0,1 g pulverisierten und durch Seidensieb No. 10—16 gebeutelten Indigo in einem Glaskörbchen von 100 ccm Kapazität ab, gibt einige böhmische Granaten hinzu, übergießt ihn mit 50 ccm Essigschwefelsäure (Mischung von 100 ccm Eisessig und 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure) und erwärmt auf dem lebhaft siedenden Wasserbade während 15 Minuten unter zeitweisem Umschwenken. Die Lösung wird durch ein gehärtetes und mit Essigschwefelsäure getränktes Papierfilter von 10 ccm Durchmesser oder durch einen Neubauerplatintiegel in ein Becherglas von 300 ccm Inhalt filtriert und das Kölbchen und das Filter bezw. der Tiegel mit warmer Essigschwefelsäure ausgespült und ausgewaschen, bis der Ablauf farblos ist. Hierzu werden weitere 50 ccm gebraucht. Dem Filtrat fügt man noch 50 ccm Essigschwefelsäure hinzu, erhitzt es auf 70° und mischt es unter heftigem Rühren mit dem Glasstab anfangs tropfenweise, nach begonnener krystallinischer Abscheidung des Indigblaus in dünnem Strahl mit 100 ccm siedend heißem Wasser. Nach freiwilligem Erkalten wird die Mischung durch einen gewogenen Neubauerplatintiegel oder durch ein bei 105° getrocknetes, gewogenes Filter aus gehärtetem Papier filtriert. Der Filterrückstand wird erst mit 50 ccm heißer verdünnter Salzsäure (1 : 10), dann mit 50 ccm heißem Wasser und schließlich mit 2 bezw. 5 ccm 95-proz. kaltem Alkohol ausgewaschen und der Tiegel bezw. das Filter bei 105° während einer Stunde getrocknet und dann gewogen.

In dem so erhaltenen Indigblau ist noch zirka 0,2 Proz. Asche enthalten, welche durch Glühen bestimmt werden kann und bei Naturindigo zu berücksichtigen ist. Bei synthetischem Indigo kommt sie nicht in Betracht, weil nur der dritte Teil davon in Rechnung zu setzen ist (s. später).

In dieser Form ist die Methode exakt für die Bestimmung des Indigoblaugehaltes im Naturindigo.

Bei der Analyse ***synthetischen Indigos*** ist zu berücksichtigen, daß er 3—10 Proz. roten Farbstoff enthalten kann und daß nur 75 Proz. des letzteren beim Ausfällen des Blaus in Lösung bleiben. Der genaue Indigblauwert wird dadurch erhalten, daß man den Analysengang mit dem gereinigten Indigblau so oft wiederholt, bis nicht mehr ein rot gefärbtes, sondern ein farbloses Filtrat erhalten wird.

Einfacher gelangt man zum genauen Indigblauwert auf rechnerischem Wege dadurch, daß man zum analytisch ermittelten Indigblauwert eine Summe addiert, welche sich zusammensetzt aus den für Feuchtigkeit, organische Fremdkörper und für Asche ermittelten Werten. Die Differenz der Gesamtsumme von 100 entspricht 75 Proz. des roten Begleitfarbstoffes.

Der wahre Indigblaugehalt ergibt sich daher nach Abzug des dritten Teiles dieser Differenz vom analytisch ermittelten Indigblauwert.

Der Feuchtigkeitsgehalt berechnet sich aus der Differenz der Wägungen von 0,5 g Indigo vor und nach zweistündigem Trocknen bei 105°; der Aschengehalt aus der Differenz der Wägungen von 0,5 g bei 105° getrocknetem Indigo vor und nach dem Glühen im Platintiegel.

Das Gewicht der unlöslichen organischen Fremdkörper wird zweckmäßig im Neubauerplatintiegel bestimmt. Der im Tiegel bleibende Rückstand ist dann nur noch mit heißem Wasser auszuwaschen und der Tiegel während einer Stunde bei 105° zu trocknen und zu wägen. Da dieser organische Rückstand aschehaltig ist, so ergibt der Glühverlust seinen richtigen Wert [1]).

Von der großen Anzahl der Reduktions- und Oxydationsmethoden [2]) heben wir hier nur einige wenige entweder ganz zuverlässige oder rasch ausführbare hervor.

Reduktions-(Küpen-)Methoden. Sie lassen im allgemeinen den Gehalt an Indigfarbstoff zu niedrig finden infolge zu weitgehender Reduktion des Indigweiß, wobei sich teilweise in Indigblau nicht zurückzuoxydierende Verbindungen bilden. Alle Küpenmethoden, bei welchen Alkohol (worin Indirubin löslich ist) zur Verwendung kommt (wie z. B. bei der von Rau [Journ. Amer. Chem. soc. 1885, 16] modifizierten Fritscheschen Methode), teilen mit der oben erwähnten Extraktionsmethode von Hönig den Nachteil, daß das Indigblau allein zur Bestimmung gelangt. Die Reduktionsmethoden eignen sich aber — sofern man nur Indigblau und Indigrot zusammen bestimmt, event. kann man ja noch nachträglich das letztere durch Extraktion des gewogenen Gesamtniederschlages mit Alkohol in einem Extraktionsapparat bestimmen — ganz gut zur Prüfung des Indigos, der ebenfalls in Küpenform Verwendung findet. Wird er dagegen zur Herstellung von Karmin etc. benutzt, so sind die Oxydationsmethoden am Platze.

Eine rasche Bestimmung gestattet das Verfahren von Owen (Journ. Amer. Chem. soc. 1889, 178). Man wägt auf einem Uhrglase 1 g

---

[1]) Grandmougin hält diese Methode in der Praxis für nicht anwendbar. (Z. f. Farben- u. Textil-Ch. **2**, 275.)

[2]) Eine sehr eingehende Zusammenstellung und kritische Beleuchtung der verschiedenen Methoden zur Wertbestimmung des Indigos hat von Cochenhausen in der Leipziger Monatsschrift f. Textilindustrie (1888, No. 8 bis 10) gegeben. (Vergl. auch desselben Verfassers Zusammenstellung der Indigobestimmungs-Methoden in Muspratts Chemie, Braunschweig, Vieweg 1889, III. Bd. 3. Lief. 153—162). Auch Rawson hat eingehende kritische Besprechungen der verschiedenen Indigomethoden veröffentlicht. (Chem. News 1885, 255; 1888, 7, 19, 29, 34.)

fein gepulverten Indigo ab, trocknet bei 100°, reibt den Farbstoff mit Wasser zu einer sehr dünnen Paste und spült dieselbe in einen 1/4 Liter-Meßkolben. Alsdann fügt man 3 g Zinkstaub und 6 g Ätznatron hinzu und füllt bis wenig oberhalb der Marke auf, da das Volumen in ein bis zwei Stunden sich etwas verringert. Man schüttelt den Kolben zeitweise. Bei zu weitgehender Reduktion (die also die Bestimmung entschieden zu niedrig ausfallen lassen würde) zeigen sich in der gelben Flüssigkeit rötliche oder bräunliche Streifen. Wurde zuviel Zink genommen, so tritt Schaum auf. Nach beendeter Reduktion hebt man 50 ccm der klaren Flüssigkeit ab, läßt dieselben 1/4 Stunde an der Luft sich oxydieren, säuert dann mit Salzsäure an, filtriert durch ein bei 100° gewogenes (resp. mit einem gleich schweren anderen tarierten) Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet bei 100° und wägt.

Will man den Indigo mittels einer Küpenmethode möglichst genau bestimmen, so wendet man das Verfahren von Rawson in seiner neueren Modifikation (Chem. News 1888, 7, 19, 29 und 34) an. Man bedarf hierzu zunächst einer Hydrosulfitlösung. Man füllt eine Flasche von etwa 1/10 Liter Inhalt mit gedrehtem Zinkblech, das man mit einer Natriumbisulfitlösung vom spez. Gew. 1,30 übergießt. Nach etwa einstündigem Stehen der verkorkten Flasche ist der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, worauf man die Flüssigkeit dekantiert und in einer Flasche mit 1 Liter Wasser, das ungefähr 10 g frisch gelösten Kalk suspendiert enthält, gut mischt. Die geklärte Flüssigkeit hebert man ab und überschichtet sie mit Petroleum.

Nun bringt man 1 g mit Wasser zu einer dünnen Paste verriebenen Indigos in einen Glaskolben und fügt 500—600 ccm Kalkwasser zu. Der Kolben ist mit einem vier Durchbohrungen tragenden Kautschukstopfen verschlossen. Durch die eine Durchbohrung geht ein mit Quetschhahn verschließbarer Heber, durch die zweite die Röhre eines Hahntrichters und die beiden anderen dienen zum Ein- und Ableiten von Steinkohlengas. Nachdem man mit dem Zuleiten des Gases begonnen hat, erhitzt man die Flüssigkeit auf etwa 80°, läßt durch das Trichterrohr 100—150 ccm Natriumhydrosulfitlösung zufließen und erhitzt 1/2 St. lang bei einer dem Siedepunkt naheliegenden Temperatur. Hierauf läßt man absitzen, hebert 500 ccm ab und ermittelt genau das Volumen der rückständigen Flüssigkeit.

Die 500 ccm Flüssigkeit werden nun in einen Erlenmeyerschen Kolben gebracht und 20 Minuten Luft hindurchgesaugt, welche das überschüssige Hydrosulfit zu Sulfit, das Indigweiß zu Indigblau oxydiert. Man fügt noch Salzsäure hinzu, um etwa gebildeten kohlensauren Kalk in Lösung zu bringen, filtriert den aus Indigotin und Indigrubin bestehenden Niederschlag auf einem bei 100° gewogenen, resp. mit einem

gleich schweren zweiten Filter tarierten Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet und wägt.

Enthält die mit Hydrosulfit zu titrierende Indiglösung Eisenoxyd, so fallen die Resultate zu hoch aus. Die Methode gibt sehr gute Resultate, erfordert aber besondere Aufmerksamkeit.

Ein ähnliches Verfahren empfiehlt M. Allhausse (Zsch. f. angew. Chem. 1898, 288).

Brylinski (Bull. Soc. Ind. Mulh. 1897, 67, 336) macht den Vorschlag, den zu untersuchenden Indigo zunächst zu sulfieren und die Karminlösung mit einer Hydrosulfitlösung von bekanntem Wirkungswerte zu titrieren. Über die Ausführung macht er folgende Angaben.

Man verdünnt Bisulfit des Handels bis zu 1,25 spez. Gew., gibt davon 100 ccm in einen Kolben, schüttelt 5 Minuten mit 20 g Zinkstaub um, verdünnt auf 1 Liter, neutralisiert mit Kalk und filtriert rasch. Für den Gebrauch verdünnt man auf $^1/_5$.

Der Apparat besteht aus einer dreifach tubulierten Flasche; in die erste Öffnung gibt man einen Scheidetrichter; durch die zweite wird ein Glasrohr eingeführt, das durch einen mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch in Verbindung mit der Bürette steht; die dritte ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen, der die Einfuhr von Leuchtgas und die fortlaufende Zirkulation desselben im Apparat gestattet. Das austretende Gas wird in irgend einem Brenner verbrannt.

Man bringt in den Apparat eine bestimmte Menge von Indigokarmin, den man durch tropfenweises Hinzufließenlassen von Hydrosulfit genau reduziert. Dann läßt man durch den Scheidetrichter eine gemessene Menge von Indigo-Typ-Lösung in den Apparat eintreten und bestimmt die Menge Hydrosulfit, welche zur Reduktion derselben erforderlich ist. Z. B.:

25 ccm Indigo rein[1]) verlangen 10,1 ccm Hydrosulfit
25 - - käuflich[1]) - 4,7 - -

somit sind 47 Proz. Indigo-Typ im Handelsindigo enthalten.

Diese Methode bietet zwei Unbequemlichkeiten: das Arbeiten im Leuchtgasstrome und die große Unbeständigkeit der Hydrosulfitlösung, die an der Luft den Titer sehr schnell ändert.

G. Engel (Bull. Soc. Ind. Mulh. 1897, S. 337; 1895, S. 61) hat ebenfalls eine Titriermethode ausgearbeitet. Der Indigo wird in Karmin übergeführt und dann mit einer Vanadylsulfatlösung, deren Titer bestimmt ist, titriert.

Eine Lösung von Vanadylsulfat absorbiert Sauerstoff der Luft, auch ändert sie schnell den Titer beim Aufbewahren in einer nicht

[1]) 2 g Indigo im Titer in Form von Sulfosäure.

ganz gefüllten, selbst verschlossenen Flasche. Beim Übergießen aus der Flasche in die Bürette wird der Titer ebenfalls beträchtlich verändert. Man muß, um diesen Eventualitäten zu entgehen, im Kohlensäurestrome arbeiten.

Bereitung der Vanadlösung. Man löst unter gelindem Erwärmen 10 g vanadinsaures Ammoniak in 100 g Schwefelsäure von 66° Bé., gießt die rote Flüssigkeit in 2 Liter Wasser von 50° C., fügt 50 g Zinkstaub hinzu und schüttelt um, bis eine blauviolette Färbung entstanden ist. Darauf wird filtriert und erkalten gelassen.

Fig. 116.

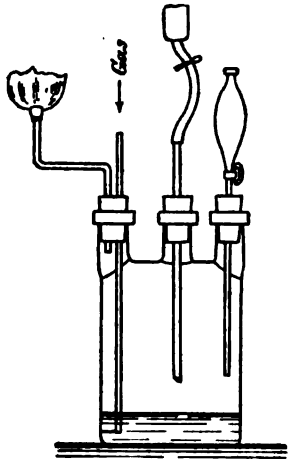
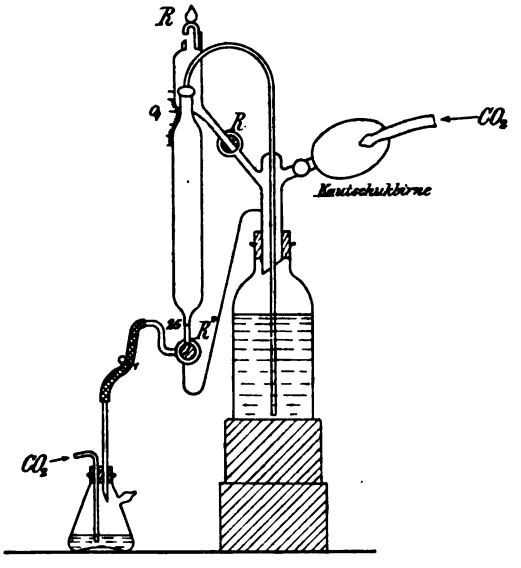


Fig. 117.



Man gibt ein bestimmtes Volumen der Indigolösung in einen Erlenmeyerkolben mit seitlichem Ansatzrohr, der durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist: in die eine Bohrung ist ein enges Glasrohr eingesetzt, welches durch einen mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch mit der Bürette in Verbindung steht; durch die andere ist ein gebogenes Glasrohr geführt, welches die eintretende Kohlensäure auf den Boden des Kolbens leitet.

Als Bürette wird diejenige von Dupré benutzt (s. Fig. 117). Trotz der scheinbaren Kompliziertheit eignet sich dieser Apparat doch sehr gut für derartige Titrationen. In die Bürette wird ebenfalls Kohlensäure eingeführt, wodurch der Titer, insofern die Kohlensäurezufuhr fortdauert, unverändert bleibt.

Ausführung der Titrierung. Man stellt sich zunächst mit möglichst reinem Indigo eine Typlösung dar, die man mit Permanganatlösung titriert. Für reinen Indigo gibt diese Methode bekanntermaßen gute Resultate. Diese Indigolösung dient zur Titerstellung der Vanadylsulfatlösung.

Zur Vorsicht wird die Kohlensäure, ehe man sie in den Apparat eintreten läßt, in Waschflaschen, welche Vanadylsulfat enthalten, gewaschen, um etwa vorhandenen Sauerstoff zu absorbieren. Es empfiehlt sich auch, das für alle Operationen notwendige Wasser zu kochen und in einem Kohlensäurestrome erkalten zu lassen.

Auf diese Weise erhält man sehr gute Resultate.

Sollten sich Eisenverbindungen in der Indigolösung gelöst vorfinden (was mit Ammoniak leicht nachzuweisen wäre), so kann man deren Einfluß auf folgende Art eliminieren. Vanadylsulfat oxydiert sich schnell an der Luft zu schwefelsaurem Vanadoxydul (grüne Lösung), eine Verbindung, welche den Indigo nicht mehr reduziert, wohl aber die Eisenoxydsalze. Gibt man einen kleinen Überschuß dieser grünen Lösung zu einer etwas eisenchloridhaltigen Indigosulfosäurelösung, so erhält man die gleichen Resultate wie mit gleichen Mengen der eisenfreien Indigolösung. Immerhin darf kein zu großer Überschuß an grüner Lösung angewandt werden, weil dadurch die Empfindlichkeit der Reaktion beeinträchtigt wird.

Es kann auch, wie folgt, verfahren werden:

Eine gewogene Menge Indigo wird mit Salpetersäure behandelt, kalziniert und das Eisen in der Asche bestimmt. Andererseits ermittelt man durch Titration die Wirkung der Vanadylisulfatlösung auf Eisenoxydsalze. Aus diesen Daten kann der störende Einfluß des Eisens bei der Reaktion berechnet werden.

Nach A. Wangerin und D. Vorländer wird zur Titration des Indigos mit Hydrosulfit folgendermaßen verfahren (Zsch. f. Farb.- u. Textil-Chem. 1902, 281. Siehe auch Indigobroschüre der B. A. S. F. S. 26 [1900]).

Darstellung des reinen Indigos. Die Handelsmarke „Indigo rein B. A. S. F. in Pulver", enthaltend 98 Proz. Indigo, wird durch Umküpen raffiniert und zu diesem Zwecke 1 Teil Indigo in

12 Teilen Natronlauge (spez. Gew. 1,21)
30 - konzentriertem Hydrosulfit und
10 - Wasser

gelöst, indem man das Gemisch unter zeitweiligem gelinden Umschwenken bei 40—50° unter Leuchtgas digeriert. Nach erfolgter Lösung wird die Küpe möglichst schnell filtriert und der Indigo aus dem klaren gelben oder grünlichen Filtrate mit Luft ausgeblasen. Man sammelt den Indigo

je nach den Mengen auf einem gehärteten Filter oder auf Preßleinen und wäscht ihn der Reihe nach mit heißem Wasser, heißer verd. Salzsäure (1 Liter Wasser, 30 ccm reiner rauch. Salzsäure), Wasser (auf Salzsäure) und schließlich wiederholt mit Alkohol und etwas Äther aus. Alsdann trocknet man den Indigo bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz. Aus 20 g käuflichen Indigos werden 16—18 g reiner Indigo erhalten. Dieser, als 100-proz. angesetzt, dient als Typ für die Einstellung der zu analysierenden Indigolösungen.

Sulfierung des Indigos. 1,000 g 100-proz. Indigo, aufs feinste zerrieben, wird in einem kleinen trockenen Kölbchen mit 10 ccm 94-proz. Schwefelsäure übergossen und unter bisweiligem Umschütteln eine halbe bis eine Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit in ein Becherglas gegossen, in dem sich 100 bis 180 ccm Wasser befinden; dann wird die blaue Lösung durch ein gehärtetes Filter abgesogen[1]), mit warmem Wasser nachgewaschen und nach dem völligen Erkalten auf einen Liter aufgefüllt.

Herstellung der Hydrosulfitlösung. Man sättigt $^1/_2$ Liter Bisulfitlösung (spez. Gew. 1,37—1,39) mit Schwefeldioxyd, verdünnt mit $^3/_4$ Liter Wasser und trägt bei äußerer (Eis-) Kühlung und Überleiten von Leuchtgas allmählich einen Brei aus 35 g Zinkstaub und $^1/_4$ Liter Wasser unter gelindem Umschwenken ein, läßt sodann ein bis zwei Stunden absitzen und hebt die klare Lösung in eine Zweiliterflasche ab, in der sich 200 ccm 25-proz. Kalkmilch befinden, schüttelt einmal gut durch und läßt über Nacht in einer Leuchtgasatmosphäre stehen. Alsdann gießt man die Flüssigkeit vom Bodensatz klar ab und setzt einige ccm Kalilauge zu (5—7,5 ccm, spez. Gew. 1,383), bis die Lösung deutlich alkalisch reagiert.

Man bestimmt zunächst annähernd den Wirkungswert der Hydrosulfitlösung in der Weise, daß man in ein kleines Kölbchen 50 ccm 0,1-proz. Indigolösung gibt und zu dieser aus einem graduierten Stechheber bis zur Entfärbung Hydrosulfitlösung zutropfen läßt. 50 ccm 0,1-proz. Indigolösung verlangen zur Titration 1,5—2 ccm der nach obiger Vorschrift bereiteten Hydrosulfitlösung.

Im allgemeinen empfiehlt sich die Verwendung einer Hydrosulfitlösung, von der zur Titration von 100 ccm 0,1-proz. Indigolösung 30 bis 40 ccm erforderlich sind (Faktor 0,02—0,03).

Die Hydrosulfitlösung behält im Laufe eines Vor- oder Nachmittags ihren Titer bei, falls sie, mit Benzol überschichtet, in einer Leuchtgasatmosphäre aufbewahrt wird und vorschriftsgemäß alkalisch reagiert.

---

[1]) Das Filtrieren dient hier hauptsächlich zur Probe darauf, daß nicht Indigoteile der Sulfierung entgangen sind.

Bei der Titration erhält man nur dann zuverlässige und miteinander vergleichbare Resultate, wenn das Verhältnis vom Indigo zum Wasser das gleiche bleibt. Für jeden Wasserzusatz muß eine entsprechende Korrektur angebracht werden, die den mit dem Wasser hineingebrachten Mengen Luftsauerstoff proportional ist. Zur genauen Ermittelung der Korrektur titriert man je 50 ccm 0,1-proz. Indigolösung teils für sich, teils unter Zusatz von verschiedenen abgemessenen Mengen destillierten Wassers.

Beispiel:

Zur Titration angewendet je 50 ccm Indigolösung	I	II	III	IV	V	VI	VII
	Verbraucht an Hydrosulfitlösung in ccm		Differenz von I u. II	Differenz auf 50 ccm H_2O berechnet	Mittlere Korrektur für das angewendete H_2O	Korrigierte Werte (Differenz von IV u. V)	Differenz von I u. VI
unverdünnt	16,20	—	—	—	—	—	—
mit 50 ccm H_2O verdünnt	—	17,3	1,10	1,10	1,10	16,20	0,00
- 100 - - -	—	18,38	2,18	1,09	2,20	16,18	— 0,02
- 150 - - -	—	19,60	3,40	1,13	3,30	16,30	+ 0,10
- 200 - - -	—	20,50	4,30	1,07	4,40	16,10	— 0,10
- 250 - - -	—	21,75	5,55	1,11	5,50	16,25	+ 0,05

Die Korrektur für den Luftsauerstoff im Wasser beträgt in diesem Falle für je 100 ccm Wasser 2,20 ccm Hydrosulfitlösung.

Bei der Berechnung des Faktors der Hydrosulfitlösung muß gleichfalls eine Korrektur für den Luftsauerstoffgehalt derjenigen Wassermenge, in welcher der titrierte Indigo gelöst ist, angebracht werden. Hierbei spielt die Anwesenheit der Schwefelsäure (1 : 100), die zur Lösung des Indigos diente, keine Rolle. Es genügt somit der für destilliertes Wasser in der oben beschriebenen Weise festgestellte Wert.

Was die Berechnung des Faktors der Titrierflüssigkeit anlangt, so entsprechen 1000 ccm N.-Hydrosulfitlösung einem Grammäquivalent = 131 g Indigo oder 1 g Indigo = 7,633 ccm N.-Lösung. Gebraucht man z. B. wie oben 16,20 ccm Hydrosulfitlösung, nach Abzug der Korrektur 15,10 ccm für 50 ccm 0,1 proz. Indigotyplösung (= 0,05 g Indigo), so ist nach der Gleichung:

$$15{,}10 : 0{,}05 \times 7{,}633 = 1 : f$$
$$f = 0{,}02527$$

Der Faktor der vorliegenden Titrierflüssigkeit = 0,02527.

Die Korrektur für den Luftsauerstoff zu je 100 ccm 0,1-proz. Indigolösung bezeichnet man als Wasserwert; er beträgt im vorliegenden Fall $2{,}2 \times 0{,}02527 = 0{,}0556$ ccm N.-Hydrosulfitlösung.

Die für den Wasserwert erhaltenen Zahlen stimmen im großen und ganzen überein, differieren aber immerhin je nach Temperatur und Aufbewahrung des Wassers so sehr, daß man die Zahlen nicht als Konstante, entsprechend der Löslichkeit von Luft im Wasser, abrechnen darf. Man muß den Wasserwert für jede Analysenreihe besonders ermitteln. Wangerin und Vorländer geben die bei Zimmertemperatur (17—20°) erhaltenen Werte in folgender Zusammenstellung:

Zur Titration verwendet	Verbrauch an $\frac{1}{n}$ Hydrosulfit.	Theoretisch berechneter Verbrauch an $\frac{1}{n}$ Hydrosulfit.	Wasserwert = Korrektur, angegeben in ccm $\frac{n}{1}$ L.	Korrektur in Proz.
0,1 g Indigo in 100 ccm wäßriger Lösung	0,8178	0,7633	0,0545	6,7
	0,8212		0,0579	7,1
	0,8236		0,0603	7,3
	0,8189		0,0556	6,8
	0,8237		0,0604	7,3
	0,8234		0,0601	7,3
	0,8246		0,0613	7,4
	0,8172		0,0539	6,6
	0,8176		0,0543	6,6
	0,8122		0,0489	6,0
	0,8122		0,0489	6,0

Analysen mit Hilfe der modifizierten Hydrosulfitmethode.

Nachdem einerseits die Typlösung von 100-proz. Indigo, andererseits die Lösung des zu analysierenden Indigos mit gewöhnlichem destillierten Wasser hergestellt ist, titriert man abgemessene Volumina beider Lösungen mit Hydrosulfit. Den Wasserwert findet man durch Titration eines bestimmten Volumens der Typlösung, welche mit einer abgemessenen Menge destillierten Wassers verdünnt ist. Das Wasser ist unter denselben Bedingungen aufzubewahren wie die Indigolösungen.

Man erhält z. B. bei der Analyse von Bengalindigo folgende Zahlen:

1 g Indigotyp in 1000 ccm:

	Hydrosulfitlösung
100 ccm erfordern	31,60 ccm
100 - + 100 ccm Wasser erfordern	33,94 -

1 g Bengalindigo in 1000 ccm:

100 ccm erfordern	21,80 -

Daraus ergibt sich der abzuziehende Wasserwert für 100 ccm Indigolösung zu 2,34 ccm (33,94 — 31,60), d. h. es erfordern tatsächlich:

		Hydrosulfitlösung
100 ccm 0,1-proz.	Indigotyplösung . . .	29,26 ccm
100 - 0,1 -	Bengalindigolösung . .	19,46 -

Demnach ist nach der Gleichung:

$$29{,}26 : 0{,}1 = 19{,}46 : x$$
$$x = 0{,}0665$$

der Gehalt des Bengalindigos zu 66,5 Proz. ermittelt.

Oxydationsmethoden. Rawson (Chem. News. 1885, 255) hat die ursprünglich von Mohr (Dingler, **182**, 363) angegebene Titrationsmethode mit Chamäleon wesentlich verbessert, indem er den die Resultate beträchtlich erhöhenden schädlichen Einfluß der auf Chamäleon ebenfalls einwirkenden Verunreinigungen des Indigos durch Ausfällen und Auswaschen der Indigblausulfosäure mit Kochsalzlösung möglichst zu beseitigen suchte.

$^1/_2$—$1^1/_4$ g des fein gepulverten Indigos wird zunächst mit der gleichen Gewichtsmenge von gemahlenem Glase gemischt. Alsdann trägt man die Mischung allmählich und unter beständigem Umrühren in 20 ccm konz. Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,845 ein, wobei man den Mörser noch mit etwas gemahlenem Glase nachspült. Nach einstündigem Erhitzen auf 90—95° verdünnt man die gebildete Indigosulfosäure auf 1 Liter, filtriert und mischt 50 ccm des Filtrates in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit 50 ccm Wasser und 32 g Kochsalz. Nach zweistündigem Stehen wird filtriert, der Niederschlag mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, alsdann in heißem Wasser gelöst, 1 ccm Schwefelsäure hinzugefügt, auf 300 ccm verdünnt und mit einer Chamäleonlösung titriert, welche 0,5 g $KMnO_4$ im Liter enthält. Zunächst bemerkt man keine Änderung der dunkelblauen Farbe, nach und nach geht sie aber durch Grün in Lichtgelb über. Dieses (und nicht etwa die beginnende Rotfärbung) ist der scharf und deutlich zu erkennende Endpunkt der Titration. Man hat dann noch eine Korrektur anzubringen für die geringe Löslichkeit des indigosulfosauren Natriums in gesättigter Kochsalzlösung, welche nach Rawson 0,0008 g beträgt. Wesentlich ist, daß die Titrierung stets unter möglichst denselben Umständen und namentlich nahezu mit denselben Mengen wirksamen Farbstoffes ausgeführt wird. Verf. gibt an, daß die Resultate dieser Oxydationsmethode und seiner oben beschriebenen Reduktionsmethode mit einander übereinstimmen.

Nach Rawson (Journ. Soc. Chem. Ind. **18**, 251) kann es Java-Indigosorten geben, die auch nach der obigen Methode eine höhere Permanganatzahl zeigen, als ihrem Färbevermögen entspricht. Es rührt dies von einem gelben Farbstoff her, dessen Anwesenheit am besten

durch Übergießen einer Probe des gepulverten Indigos in einer Schale mit Natronlauge oder Ammoniak konstatiert werden kann, wobei sich die Lösung sofort tief färbt.

In diesem Falle muß man für die Bestimmung des Indigotins die gewogene Probe mit verdünntem Ammoniak oder besser mit Alkohol erhitzen, durch ein Asbestfilter gießen und den Filterrückstand dann wie gewöhnlich für die Indigobestimmung in Schwefelsäure lösen. Es ist zu beachten, daß durch Alkohol oder Ammoniak außer dem gelben Farbstoff auch das Indorubin in Lösung gebracht wird.

Großmann (Journ. of Soc. of Chem. Ind. 1905, 308; Ch.-Ztg. 1905, 333) empfiehlt folgende Modifikation der Rawsonschen Methode. 1 g Indigo wird mit 20 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1,845) während einer Stunde auf 90° C. erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. 100 ccm dieser Lösung werden sorgfältig mit reinem, gewogenem Calciumkarbonat neutralisiert. Die Verunreinigungen werden mit dem Calciumsulfat niedergeschlagen, während Indigodisulfosäure vollkommen in Lösung bleibt. Man läßt absitzen, filtriert die Hälfte der Lösung und titriert mit Kaliumpermanganatlösung, die vorher auf reinen Indigo eingestellt wurde.

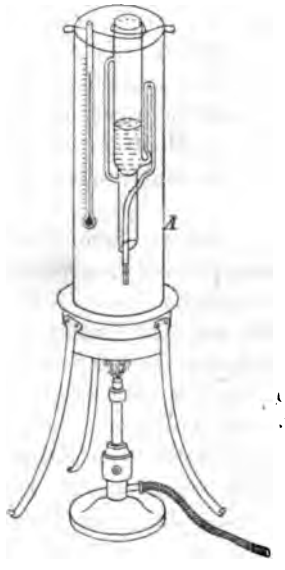
Ed. Donath und Rob. Strasser (Zsch. f. angew. Chem. 1894, 11, 47) unterwerfen den Indigo vor der Sulfierung einer besonderen Reinigung. Sie gehen dabei von folgenden Erwägungen aus.

Die Wertbestimmung des Indigos fällt nicht mit der Ermittlung des Gehaltes an Indigotin zusammen, denn nach den in der Indigofärberei gemachten Erfahrungen wird die Intensität der Färbung, die Farbennuance voraussichtlich auch vom Indigrot und Indigbraun beeinflußt. Doch ist für das Färbevermögen, die Ergiebigkeit beim Färben mit Indigo, in erster Linie sein Gehalt an Indigblau maßgebend. Die Ermittlung des Indigblaugehaltes ist somit in erster Linie zu seiner Beurteilung notwendig.

1 g des feinst zerriebenen Indigos wird in einem mit Glasstöpsel verschließbaren Wägefläschchen abgewogen und in demselben mit dem vierfachen Volum gut ausgeglühten Bimssteinsandes von ungefähr 1 mm Korngröße durch Drehen und Schütteln des Fläschchens innig gemengt. In einen Soxhlet-Szombathyschen Extraktionsapparat (Länge des oberen Rohres 18 cm, Durchmesser 3,5 cm) bringt man nun zu unterst eine festgestopfte Asbestschicht, so daß dieselbe die seitliche Abflußöffnung des Rohres gerade gut verschließt, doch nicht zu weit in das Rohr selbst hineinragt, da sonst leicht später bei der Extraktion Verstopfungen eintreten können. Die Asbestschicht muß den höchsten Punkt des seitlichen Abflußrohres ein wenig überragen; auf dieselbe kommt dann eine dünne Schicht Bimssteinsand, dann das Gemenge von Indigo

und Bimssteinsand und dann der Sand, mit welchem man das Mischfläschchen ausgespült hat. Die ganze Füllung des Extraktionsrohres hat etwa die Höhe von 5 cm. Man verbindet es nun unten mit einem destilliertes Wasser enthaltenden Kochkolben und oben mit einem Liebigschen Kühler, dessen Kühlrohr an einem Ende behufs Nachgießens von Flüssigkeiten zweckmäßig etwas trichterförmig erweitert ist. Man bringt nun zunächst das Wasser im Kolben zum lebhaften Sieden, und, wenn sich Wasser bis zu einer gewissen Höhe im Extraktionsrohr kondensiert hat, läßt man von oben durch das Kühlrohr etwas verdünnte Salzsäure einfließen. Nach längstens 15 Minuten langem Sieden, event. nochmaligem Zufließenlassen verdünnter Salzsäure ist der Leim vollständig extrahiert und man wäscht die entleimte Masse durch Einfließenlassen von heißem Wasser in das Extraktionsrohr dann völlig aus. Man entfernt den Kolben, welcher salzsaure Leimlösung enthält, und setzt das Extraktionsrohr auf einen Kolben, der zur Hälfte mit einem Gemenge von 4 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther beschickt ist; durch Einstellen des Kolbens in ein zuvor schon zum Sieden gebrachtes Wasserbad wird nun das Indigorot vollständig extrahiert, was man daran erkennt, daß die anfangs intensiv braunrote Flüssigkeit aus dem Extraktionsrohr farblos, höchstens kaum bemerkbar bläulich gefärbt, abläuft. Man nimmt nun den Apparat auseinander, bringt das Extraktionsrohr in einen gewöhnlichen Trockenkasten und trocknet bei 100 bis 110° bis zur vollständigen Verflüchtigung von Äther und Alkohol. Man steckt nun in das herausragende Abflußrohr einen Asbestpfropfen, bringt so viel konzentrierte Schwefelsäure in das Extraktionsrohr, daß dessen Inhalt gerade von derselben bedeckt ist, wozu man etwa 30 ccm braucht, und hängt nun mittels Kupferdrähten das Extraktionsrohr in ein Luftbad. Dieses besteht aus einem kupfernen, unten geschlossenen Zylinder *A*, welcher mit einem angelöteten Ring einfach vertikal auf einem Dreifuß aufgestellt und von unten durch eine Gasflamme erhitzt werden kann. In dieses Luftbad wird auch ein Thermometer eingehängt. Wenn man den Apparat durch $1^1/_2$, längstens 2 Stunden bei 80° gelassen hat, so kann man sicher sein, daß die Sulfonierung des Indigotins eine vollständige geworden ist. Man nimmt den Apparat heraus, läßt ihn erkalten, entfernt den Asbestpfropf aus dem Abflußrohr unten, bringt

Fig. 118.



ihn über einen Literkolben und gießt nun von oben destilliertes Wasser auf, wodurch die entstandene Indigoschwefelsäurelösung zum Abhebern gelangt und in den Kolben einfließt; sollte sich der Inhalt des Apparates, namentlich des Asbestpfropfens, durch kaltes Wasser nicht vollständig von Indigoblauschwefelsäure befreien lassen, so bringt man diesen in eine Porzellanschale und entfernt den letzten Rest der Indigoblauschwefelsäure durch Auskochen mit Wasser. Die im Literkolben vereinigten Flüssigkeiten läßt man erkalten und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf.

In 2 Versuchen werden je 100 ccm dieser blauen, gut gemischten Lösung, nachdem sie vorher mit 400 ccm Wasser verdünnt wurden, mit Chamäleonlösung (von solcher Konzentration, daß 1 ccm = 0,0099139 g Indigotin entspricht) bis zum vollständigen Verschwinden der grünen Färbung titriert.

Die Chamäleonlösung wird am besten auf reines Indigotin gestellt, wobei man, um unter möglichst gleichen Umständen zu arbeiten, ebenfalls 1 g abwägt und die gleichen Mengen Schwefelsäure und gleiche Verdünnungsverhältnisse anwendet. Die Durchführung erfordert im ganzen ca. 3 Stunden.

Nach W. Holtschmidt (Zsch. f. angew. Chem. 1899, 451, 475) haften der Permanganatmethode zwei Fehlerquellen an:

1. Bei zu starkem Erhitzen während des Sulfierungsprozesses entwickelt sich schweflige Säure;

2. Beim nachherigen Titrieren der Indigosulfonsäurelösung mit $KMnO_4$ ist der Endpunkt schwer wahrzunehmen.

Die erste Fehlerquelle ist zu vermeiden, wenn man sowohl bei der Sulfonierung als auch später beim Verdünnen mit Wasser jede nennenswerte Entwicklung von Wärme zu verhindern imstande ist. Es empfiehlt sich, die Sulfonierung nicht mit konz. Schwefelsäure in der Wärme auszuführen, sondern sich hierzu einer konz. Schwefelsäure zu bedienen, welche mit 40 Proz. Phosphorsäureanhydrid versetzt ist; die Sulfonierung vollzieht sich dann bei gewöhnlicher Lufttemperatur in kurzer Zeit. Man verfährt in folgender Weise:

0,5 oder 1 g des feingepulverten, unentwässerten Indigos werden in einem etwa 7 cm langen Probierröhrchen von etwa 2 cm Durchmesser abgewogen und alsdann mit 10 ccm der 40 Proz. P_2O_5 enthaltenden konz. Schwefelsäure übergossen, mit einem Glasstäbchen gut durchgeknetet, in einen Exsikkator gestellt und das Durchkneten von Zeit zu Zeit wiederholt. In etwa 2 Stunden ist der Sulfonierungsprozeß beendet, doch mag man, um sicher zu gehen, daß aller Indigo in die Disulfosäure umgewandelt ist, das Gläschen über Nacht im Exsikkator stehen lassen. Nun beschickt man einen $^1/_2$- bezw. 1-Literkolben zu etwa $^1/_3$ mit Wasser, gießt durch einen Trichter die Sulfierungsmasse

hinzu, spült mit kaltem Wasser nach, füllt nahezu bis zur Marke auf, und nach vollständigem Abkühlen genau bis zur Marke. Die Lösung wird jetzt durch ein großes, doppeltes Papierfilter schnell filtriert und 25 ccm davon in einer großen Porzellanschale unter Zusatz von 100 bis 125 ccm Wasser mit $^1/_{100}$ N.-Permanganatlösung titriert.

(Die Lösungen sollen bald nach ihrer Herstellung titriert werden, da sie sich beim Stehen z. B. in einigen Wochen um mehrere Prozent abschwächen.)

Zur Vermeidung der anderen Fehlerquelle tut man gut, nicht auf Farbe, sondern auf Wolken zu titrieren, weil bei gewissen Indigosorten sonst ein genaues Beobachten der Endreaktion nicht mit Sicherheit möglich ist. Man gibt die Chamäleonlösung tropfenweise zu (etwa 120—130 Tropfen in der Minute), bis die Flüssigkeit nur noch schwach grün gefärbt erscheint, während beim Umrühren durch Vermischen der Chamäleonlösung mit derselben dunkle Wolken beobachtet werden. Nun läßt man immer nur noch je 2, oder noch besser je 4 Tropfen der Chamäleonlösung unter einmaligem leichten Umrühren hinzufließen, so daß man die Wolken nicht stört, und beobachtet die Wolkenbildung in der Flüssigkeit. Nachdem diese vollständig verschwunden ist, liest man den Verbrauch an $KMnO_4$-Lösung ab und bringt hiervon 0,1 bezw. 0,2 ccm (je nachdem man zuletzt auf 2 oder 4 Tropfen titriert hatte) in Abzug. Durch ein zu schnelles Zufließenlassen der Chamäleonlösung wird ein erheblicher Mehrverbrauch hervorgerufen; ferner ist die Menge des bei der Titration verwendeten Wassers keineswegs gleichgültig. Nimmt man zu viel Wasser, so wird vornehmlich bei ungünstigem Lichte ein Teil der zuletzt entstehenden Wolken leicht verdeckt werden.

Die verschiedenen Methoden der Indigountersuchungen sind in den letzten Jahren Gegenstand lebhafter kritischer Diskussion gewesen. Von bemerkenswerten Urteilen seien die folgenden erwähnt.

Möhlau (Zsch. f. angew. Ch. 1903, 547) spricht sich folgendermaßen aus:

Beim natürlichen Indigo geben die Hydrosulfit- und die Essigschwefelsäuremethode annähernd gleiche, die Küpenmethode zu niedrige Resultate, die Permanganat- dagegen und die Hydrosulfitmethode ohne Berücksichtigung des Wasserwertes liefern zu hohe Resultate.

Doch auch bei Berücksichtigung des Wasserwertes ist die Richtigkeit der Hydrosulfitmethode nur eine scheinbare und zufällige, weil die beigemengten organischen Bestandteile auch Hydrosulfit beanspruchen.

Beim künstlichen Indigo liefert die Essigschwefelsäuremethode erheblich niedrigere Werte als die Hydrosulfit- und Permanganatmethode, weil sie allein das Indigblau direkt bestimmt; die Küpenmethode ergibt

zu niedrige Resultate, weil bei ihr 4—10 Proz. des reinen Indigoblaus zerstört werden.

Nach Möhlau ist z. Z. die Essigschwefelsäuremethode die beste und bequemste Methode.

Binz (Zsch. f. angew. Ch. 1903, 572) schlägt für Anwendung des Indigos in der Färberei und im Druck die Bestimmung mittels Hydrosulfit (unter Ausschluß von Luft) oder mittels Permanganat vor; die erstere für natürlichen, Permanganat für künstlichen Indigo.

Bei der Darstellung von Indigo und Indigokarmin hält Binz die Anwendung des bekannten Oxydations- und Reduktionsverfahrens titrimetrisch und gewichtsanalytisch nebeneinander für notwendig.

Dr. W. Zänker (Färber-Zeitung, Heft 20 vom 15. Oktober 1903) äußert sich, wie folgt:

„. . . . Es ist sogar in den Kreisen der Analytiker darauf hingewiesen worden, daß die heute gebräuchlichen Methoden zur Gehaltsbestimmung des Indigos schlecht übereinstimmen, und es ist von sachkundiger Seite behauptet worden, daß wir heute noch keine ganz zuverlässige Methode zur Bestimmung des Färbewertes vom Indigo besitzen. Immerhin muß eine gute Analyse als das bessere Mittel zur Wertbestimmung des Indigos gegenüber dem Probefärben auf kleinen Versuchsküpen angesprochen werden. Ganz abgesehen davon, daß man durch Probefärben überhaupt niemals genaue Zahlen erhält, ist die Küpenführung im Laboratorium naturgemäß immer eine ganz unzuverlässige, und das schließliche Resultat hängt von allerlei kleinen Zufälligkeiten mehr ab als von der Qualität der Indigosorten.

Am besten und sichersten läßt sich der Wert von Indigo im laufenden Betrieb durch Kontrolle von Eingang und Ausgang berechnen, wobei eine richtige und zweckmäßige Küpenführung eine selbstverständliche Voraussetzung ist. Nur hierbei kann den durch die Küpenführung bedingten Zufälligkeiten genügend Rechnung getragen werden. Es ist diese Probe auf einen längeren Zeitraum nach Möglichkeit auszudehnen.

Ist es notwendig, sich in der kurzen Zeit von einigen Stunden über den Wert zweier Indigosorten zu entscheiden, so kann man die genau abgewogenen und den Preisen entsprechenden Quantitäten des Farbstoffes in rauchender Schwefelsäure in der Kälte oder in solcher von 60° Bé. auf dem Wasserbade lösen. Die abgewogenen Indigomengen sollen sich zwischen 2 und 3 g bewegen, die schwefelsaure Lösung wird in einen Literkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. Mit gleichen Mengen dieser Lösung werden alsdann gleich schwere Wollsträngchen in hellen Farbtönen ausgefärbt und es zeigen diese Färbungen alsdann nicht nur die größere oder geringere Ergiebigkeit der einen oder anderen

Sorte, sondern auch deren Reinheit an. Diese Probe ist selbstverständlich nur eine vorläufige und ungefähre, sie hat aber neben der leichten und raschen Ausführbarkeit den großen Vorzug, daß ihre Resultate in der Regel mit denen der Küpenführung übereinstimmen."

(Vergleiche auch Brylinski, Bull. Soc. Ind. Mulh. 67, 331.)

Erwähnt sei hier noch die zwar nur annähernde Resultate gebende, aber häufig (namentlich von Empirikern) angewendete Chlorprobe Schlumbergers (Dingl. 84, 369). Man löst gleiche Gewichtsmengen der miteinander zu vergleichenden Indigosorten in der 10—12-fachen Menge rauchender Schwefelsäure und verdünnt jede Lösung mit der gleichen Menge Wasser. Alsdann fügt man so lange zu der in einem Zylinderglase befindlichen blauen Flüssigkeit eine frisch bereitete Chlorkalklösung von bekanntem Gehalte, bis die blaue Farbe des Indigos verschwunden ist. Die erhaltenen Resultate vergleicht man mit den Zahlen, welche man für reines, durch Sublimation von Indigo gewonnenes Indigblau erhält.

Es seien schließlich noch folgende, auf Indigo bezügliche Prüfungen von praktischem Werte mitgeteilt.

Die Wertbestimmung der Hydrosulfitlösung, welche von Indigofärbereien zur Herstellung der Hydrosulfitküpe verwendet wird, bewirkt Dawson (Journ. of the soc. of dyers and colorists 5, 93; Zsch. anal. Chem 1890, 629) mit Hilfe einer Indigosulfosäure, welche man erhält, indem man 1 Teil gereinigten Indigo in 10 Teile bester rauchender Schwefelsäure löst, etwa 2 Stunden lang auf 50—60° erwärmt (bis eine Probe der Mischung sich völlig in Wasser löst) und mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, so daß die Lösung 1 Proz. Indigo enthält. Diese Lösung hält sich unverändert. Man verdünnt 5 ccm derselben (0,05 g Indigo) mit Wasser, macht mit Ammoniak stark alkalisch und läßt nun aus der Bürette Hydrosulfitlösung zufließen, bis die Farbenveränderung anzeigt, daß aller Indigo reduziert ist. Hieraus berechnen sich leicht die für den Großbetrieb passenden Mengen Indigo und Hydrosulfit. (S. auch A. R. Frank, Zsch. f. Elektrochemie 10, 451 (1904); A. Binz und H. Bertram, Zsch. f. angew. Ch., 1905, 168.)

Von praktischem Werte ist auch die von Renard (Bull. Soc. Ch. 1887, 41. S. auch A. Binz und F. Rung, Zsch. f. angew. Ch. 1898, 904) angegebene Bestimmung des Indigos auf der Faser. Man bereitet sich zunächst eine reduzierende Lösung durch Vermischen von 100 ccm Natriumhydrosulfitlösung, welche aus Natriumbisulfit von 35° Bé. hergestellt wurde, mit 100 ccm Kalkmilch und Verdünnen der Mischung auf 2 l. 10 g des Stoffes werden nun mit dieser Lösung auf 60—70° erwärmt, wobei der Indigo rasch reduziert und Stoff und Flüssigkeit gelb gefärbt werden. Alsdann leitet man auf die im Kölbchen befind-

liche Flüssigkeit Leuchtgas unter zeitweiligem Umschütteln ein, dekantiert die farblose Lösung unter beständigem Einleiten von Leuchtgas schnell in einen Meßzylinder, mißt das Volumen der Flüssigkeit nach dem Erkalten (etwa 100 ccm), versetzt mit Salzsäure, filtriert nach 24 Stunden den Niederschlag auf ein kleines Filter, wäscht aus und trocknet. Hierauf löst man den Niederschlag samt Filter in ungefähr 10 ccm rauchender Schwefelsäure und titriert den Indigfarbstoff nach Müller (Jahresber. f. Chem. 1874, 1019).

Renard fand auf diese Weise in mit Indigo gefärbten Baumwollproben 1,1—3,6 Proz. an Indigfarbstoff vom Gewichte des Gewebes.

Auf gleiche Weise läßt sich der Indigogehalt von solchen Stoffen bestimmen, welche mit Anilingrau grundiert oder mit Anilinblau oder Anilinviolett aufgefärbt sind.

Brylinski (Rev. Génér. Mat. Color. 1898, 52; 1899, 5. Bull. Soc. Mulh. Ind. 1898, 287) schlägt für die Ermittlung des Indigogehaltes der Faser die Eisessigmethode (s. S. 1166) vor. Unter Berücksichtigung einiger Modifikationen ist diese letztere nach Untersuchungen von A. Binz und F. Rung (Zsch. f. angew. Chem. 1898, 904) einwandsfrei und das beste aller bisher vorgeschlagenen Verfahren. Nach Angaben der letzteren sind passende Mengenverhältnisse für 10 g Baumwolle: 150 ccm Eisessig, nach der Extraktion eingegossen in 300 ccm Wasser. Die Operation kann durch Erhitzen über freier Flamme bereits in 3 bis 4 Stunden beendigt sein. Anstatt nun, wie Brylinski, mit der Saugpumpe zu filtrieren, gibt man zunächst 150 ccm Äther hinzu. Dabei bleibt das Indigotin quantitativ in der oberen ätherischen Schicht suspendiert. Die darunter befindliche wäßrige Essigsäure wird mit Hilfe des Scheidetrichters entfernt und braucht nicht filtriert zu werden. Der Rest läuft sehr rasch durchs Filter und wird mit Alkohol und Äther nachgewaschen und zum Schluß gleich behandelt, wie S. 1166 angegeben.

Nach Möhlau und Zimmermann werden zur Bestimmung des Indigos auf der Faser[1]) ungefähr 10 g des möglichst fein geschnittenen indigoblauen Fasermaterials in einem Kölbchen oder Becherglas von 250 ccm Inhalt mit 50 ccm (bei Baumwolle) bezw. 200 ccm (bei dichtem Wolltuch) Essigschwefelsäure (Mischung von 100 ccm Eisessig und 4 ccm konz. Schwefelsäure) übergossen und auf dem lebhaft siedenden Wasserbade während einer halben Stunde unter zeitweisem Umschwenken erhitzt. Die heiße, blaue Lösung wird von der breiigen Fasermasse durch einen Porzellantrichter, dessen feste Siebplatte mit einem mit Essigschwefelsäure benetzten Filter aus gehärtetem Papier bedeckt ist,

[1]) R. Möhlau, M. R. Zimmermann und J. L. Fitzke, Zsch. f. Farben- und Textil-Chem. 1903, 192.

abgegossen und abgenutscht, der Rückstand, wenn er noch nicht völlig ausgezogen ist, neuerdings während 20 Minuten mit 50 ccm Essigschwefelsäure erhitzt, die Lösung wiederum abgegossen, die breiige Fasermasse aufs Filter gebracht und Kolben wie Filterrückstand mit warmer Essigschwefelsäure nachgespült und letzterer bis zum farblosen Ablauf nachgewaschen. Dazu werden ca. weitere 50 ccm gebraucht, so daß das Volumen des Filtrats 150—300 ccm beträgt.

Letzteres wird auf 50° angewärmt und unter Rühren allmählich mit dem anderthalbfachen bis doppelten Volumen siedend heißem Wasser gemischt. Das nach dem freiwilligen Erkalten in feinen Krystallen völlig abgeschiedene Indigblau wird auf einem gewogenen Filter aus gehärtetem Papier gesammelt, auf dem es erst bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion mit heißem Wasser, dann mit 1 ccm Alkohol von 95 Proz. und schließlich mit 100 ccm Äther gewaschen wird. Das Filter mit dem Indigblau wird sodann bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknet und gewogen.

Von dem gefundenen Indigblauwert in Prozenten ist bei küpenblauer Baumwolle die Zahl 0,22 abzuziehen, denn so viel beträgt die von der Essigschwefelsäure gelöste und dem Indigblau beigemengte modifizierte Zellulose.

Das bei der gleichen Behandlung zum Teil umgewandelte Keratin geküpter Wolle ist in Wasser vollständig löslich und braucht daher nicht berücksichtigt zu werden.

Diese Methode kann rascher durchgeführt werden als die Brylinskische und gibt die genauesten Resultate.

Durch zahlreiche Versuche gelangen A. Binz und F. Rung (Zsch. f. angew. Ch. 1902, 557) zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Prüfung der Eisessigmethode darf nicht, wie bisher, auf Versuche gegründet werden, bei denen der künstliche Indigo des Handels mit Eisessig extrahiert wird.

2. „Indigorein“ und chemisch reiner Indigo werden zum Teil zerstört, wenn man sie bei Gegenwart von Wollsubstanz mit Eisessig kocht. Infolge dessen fallen bei der Extraktion geküpter Wolle mit Eisessig und nachfolgender Titration des Indigos die Resultate zu niedrig aus.

3. Die dabei entstehenden Fehler betragen im Durchschnitt Zehntel Prozent des Fasergewichtes. Die Eisessigmethode ist daher als Vergleichsmethode immerhin brauchbar.

Bei der Baumwolle gibt die Eisessigmethode brauchbare Vergleichsresultate.

Untersätze von Blau- oder Sandelholz auf indigblau gefärbten Tüchern erkennt man nach Philipps durch Erwärmen derselben mit verdünnter Salpetersäure (1 : 6). Die mit reinem Indigo gefärbten Stoffe

nehmen dabei eine strohgelbe, die mit Untersatz behandelten eine mehr oder weniger bräunliche Färbung an.

Zum Nachweis von Indigo auf Wolle empfiehlt F. H. van Leent (Zsch. anal. Chem. 1900, 39, 92; Ch.-Ztg. 1900, 121) folgendes Verfahren. Die zu loser Wolle verzupften Fäden des Gewebes werden in einem Reagensglase mit geschmolzenem, reinem Phenol übergossen und unter öfterem Umschütteln eine Stunde lang im kochenden Wasserbade erwärmt, wobei das Phenol den Indigo nach zweimaliger Behandlung vollständig löst. Die blaue Lösung wird abgegossen, die Fasern 2—3 mal mit starkem Alkohol ausgewaschen und ausgepreßt. Lag reiner Indigo vor, so hinterbleibt die Wolle rein weiß. Wird die blaue Lösung mit viel Alkohol versetzt, so scheidet sich das Indigblau zum größten Teil aus, während die Lösung von dem ebenfalls durch das Phenol aufgenommenen Indigrot eine rote Farbe zeigt. Von den übrigen blauen Farbstoffen wird nur Indophenol durch Phenol der Faser entzogen (Zsch. anal. Chem. 1900, 39, 92; Ch.-Ztg. 1900, 121). Prüft man ein Gewebe, das mit verschiedenen Farbstoffen, z. B. mit Indigo, Anthracenblau und Indigo mit Sandelholz, gefärbt war, in obiger Weise, so löst sich nur Indigo, und man beobachtet unter dem Mikroskop teils farblose, teils blaue und rotbraune Fasern.

Blauholz.

Blauholz (Campecheholz, Blutholz) besteht aus dem von Rinde und Splint befreiten Stammholz des Blutholzbaumes, Haematoxylon Campechianum, welcher sich in Zentralamerika und auf den Antillen findet. Aus dem Blauholz wird auch Extrakt in dickflüssiger (ca. 20 bis 30° Bé.) und fester Form hergestellt. Auf Tonerdebeize erzeugt das im Blauholz enthaltene Hämatoxylin eine grauviolette Färbung, offenbar von dem durch Oxydation an der Luft gebildeten Thonerdelack des Hämateïns herrührend. Durch Anwendung von Kupfersalzen wird ein tiefes Blau, durch Eisenoxydverbindungen sowie durch Kaliumbichromat ein tiefes Schwarz erzeugt. Die Färberei und Druckerei mit Campecheholz ist ziemlich komplizierter Natur, und es werden häufig mehrere dieser Beizmittel gleichzeitig angewendet. Man fixiert z. B. zur Erzeugung von Schwarz den Farbstoff häufig durch Tonerdebeize und läßt die bedruckten Zeuge nachträglich durch eine Lösung von Kaliumbichromat oder Kupfersulfat passieren. Offenbar beruht die schwarze Färbung auf der Bildung höherer Oxydationsstufen des Hämateïns, welche bis jetzt in chemischer Hinsicht noch nicht studiert sind.

Die mit Blauholz gefärbten Tuche werden — zum Unterschiede von den mit Indigo gefärbten — durch Reibung und längeren Gebrauch nicht weiß.

Die Güte des Blauholzes ist je nach seiner Herkunft verschieden. Das beste ist das Campecheholz von der Campechebai, von mittlerer Güte ist Domingo- und Honduras-Blauholz, auch Jamaika-Blauholz[1], während Martinique- und Guadeloupe-Blauholz die geringsten Sorten bilden. Gutes Blauholz soll ca. 15 Proz. trockenes Extrakt[2]) liefern. Das gemahlene Blauholz, welches als solches ebenfalls im Handel vorkommt, wird zur Vermeidung des Verstäubens zuweilen mit Wasser befeuchtet, wodurch es eine lebhaft rote, später blasser werdende Färbung annimmt. Durch Benetzen mit Kalkwasser, was auch geschieht, um die Farbe zu verschönern, wird der Farbwert verringert[3]).

Als der die Farblacke bildende Stoff ist das Hämateïn, nicht das Hämatoxylin anzusehen. Die zur Bildung des ersteren erforderliche Oxydation wird teils vor der Verwendung des geraspelten Holzes zur Herrichtung einer Farbflotte oder zur Gewinnung von flüssigen und festen Extrakten, teils während des Färbeprozesses (bei Wolle durch das Kaliumbichromat, bei Baumwolle und Seide durch ein Eisenoxydsalz) bewirkt. Das geraspelte Holz aber wird vor seiner Extraktion nach Anfeuchten mit etwa einem Drittel seines Gewichtes Wasser ungefähr 2 Monate unter öfterem Umschaufeln dem sogen. „Fermentieren" (einem oxydierenden Gärungsprozeß) unterworfen, wobei unter Mitwirkung des Ammoniaks der Luft (event. unter gleichzeitigem Befeuchten des Holzes mit verdünntem Ammoniak oder mit gefaultem Urin) die Bildung des Hämateïns eintritt.

Das Blauholz und sein flüssiges und festes Extrakt spielen trotz künstlicher Farben auch heute noch eine wichtige Rolle in der Färberei, weniger in der Kattundruckerei. Es liefert das billigste und schönste blaustichige Schwarz für Wolle (Chromschwarz); auch in der Baumwollfärberei wird es noch stark gebraucht (Eisenschwarz).

Blauholzextrakt und Farbholzextrakte überhaupt. Das Blauholz[4]) wird auch in bedeutenden, jährlich sich steigernden Mengen auf Extrakt[5]) verarbeitet und als solcher in den Färbereien (weniger in den Kattundruckereien) angewendet.

---

[1]) Nach Brühl (Chem.-Ztg. 1900, 767) sind Jamaika-Wurzeln entschieden das schlechteste Blauholzmaterial.

[2]) Brühl (ebenda) macht darauf aufmerksam, daß die Angaben über Extrakt-Rendements der Blauhölzer im allgemeinen zu hoch gemacht werden.

[3]) v. Cochenhausen in Muspratts Chemie, 3. Aufl., III, 193.

[4]) Über die mikroskopische Untersuchung des Blauholzes und der übrigen Farbhölzer (in gemahlenem Zustande) siehe v. Höhnel, Dingl. 235, 74.

[5]) Über Farbholzextrakte (speziell Blauholzextrakt, um den es sich meistens in der Technik handelt) vergl. v. Cochenhausen in Muspratts Chemie 3. Aufl. III, 183; J. H. Soxhlet (Chem. Ztg. 1890, 667), L. Brühl (ibid. 1890, 767), Schreiner (ibid. 1890, 961).

Die Reaktion eines Blauholzextraktes gibt sich nach Schreiner (l. c. sub Fußnote 5) in der Lösung derselben zu erkennen. Neutrale Lösungen sind tiefrot, alkalische blaurot und saure bei unfermentierten (s. o.) hellgelb, bei fermentierten orangegelb. Bei Extrakten, welche Zusatz von Gerbstoff enthalten, ist die Reaktion stets sauer, und im Gegensatze zu den natürlich sauren, unter Druck hergestellten Extrakten schlägt die Farbe beim Verdünnen mit kalkhaltigem Wasser oder beim Schütteln und Erwärmen mit einer kleinen Menge Calciumkarbonat nicht sofort in das neutrale Rot um. Charakteristisch sind ferner die Reaktionen mit Zinnchlorid, wenn man sie mit ca. 0,5° Bé. starker Extraktlösung und gleichen, nicht überschüssigen Zusätzen von Zinnchlorid ausführt. Bei fermentierten Extrakten fällt ein dunkelbrauner, bei unfermentierten ein hellvioletter, bei gerbstoffhaltigen ein schmutziger, oft gelber Niederschlag.

Zur Erkennung eines Gerbstoffzusatzes im Blauholzextrakte ist endlich die Schwefelammoniumreaktion sehr zu empfehlen. Setzt man zu einer Lösung von 5 g Trockensubstanz in 1 l ein Drittel des Volumens an gelbem Schwefelammonium, so fällt bei reinen Extrakten unter Dunkelfärbung der Lösung ein schwacher, brauner, flockiger Niederschlag, bei gerbstoffhaltigen sofort unter Hellfärbung ein dichter, hellgrauer, milchiger Niederschlag. Bei Lösung von ca. 1 g in 1 l entsteht bei reinen Extrakten nur eine gelinde, dunkle Trübung, bei gerbstoffhaltigen eine helle, starke Trübung, die sich in kurzer Zeit zu großen, hellen Flocken zusammenballt. (Über Gerbstoffextrakte siehe Abschnitt „Leder“.)

Zur Wertbestimmung des Blauholzes und der Blauholzextrakte dient (falls nicht etwa bei den Extrakten Fälschungen mit färbenden Stoffen, wie Kastanienextrakt, Sumachextrakt etc. vorliegen) eine Probefärbung. 20 g Holz, resp. 5 g Extrakt werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit Wasser aufgekocht, die Flüssigkeit durch ein Leinentuch in einen Literkolben gegossen und das Auskochen so lange wiederholt, bis keine gefärbte Lösung mehr resultiert. In gleicher Weise stellt man sich Typenlösungen her. Sodann schneidet man sich so viele, 5 g schwere Wollenstücke aus dünnem Wollengewebe, als man Färbungen ausführen will, legt sie einige Stunden in eine lauwarme Lösung von kohlensaurem Ammonium (5 g auf 1 l), wäscht sie alsdann sorgfältig aus und siedet sie noch feucht in einem Beizbade, das für jedes Wollmuster 10 ccm einer 8,0 g Kaliumbichromat und 2,0 g englische Schwefelsäure im Liter enthaltenden Lösung zugesetzt bekommt. In dieses Beizbad werden alle Muster gleichzeitig gelegt; man erwärmt langsam über freiem Feuer oder besser in einem Glyzerinbade bis zum Kochen und setzt das Kochen eine halbe Stunde lang fort. Die Muster bleiben vor Licht geschützt in dem Beizbade

liegen, bis dasselbe erkaltet ist, werden hierauf gespült und, ohne zu trocknen, ausgefärbt.

Von jedem zu untersuchenden und ebenso von dem zum Vergleiche dienenden Farbmaterial stellt man eine helle und eine dunklere Ausfärbung her und verwendet für jedes Wollmuster (5 g) 10 ccm und 20 ccm der in der beschriebenen Weise bereiteten Lösungen. Man verdünnt die abgemessenen Farbstofflösungen mit der erforderlichen Menge Wasser in einem Porzellankochbecher, legt das angesottene Wollmuster ein, erwärmt in einem Glyzerinbade langsam bis zum Kochen und unterhält das Kochen eine halbe Stunde lang. Nachdem die aus dem Farbbade genommenen Muster erkaltet sind, werden sie gewaschen, an der Luft getrocknet und miteinander verglichen.

Wenn man den Wert eines Blauholzextraktes im Vergleiche zu dem eines guten Extraktes durch Zahlen ausdrücken will, so färbt man zehn Wollmuster von 5 g mit solchen Mengen der Lösung eines mustergültigen Extraktes, welche in einer arithmetischen Reihe abnehmen, also in dem vorliegenden Falle:

2—4—6—8—10—12—14—16—18—20 ccm

und bestimmt unter diesen Mustern dasjenige, welches mit dem Farbenton des mit 20 ccm der zu untersuchenden Extraktlösung gefärbten Musters übereinstimmt.

Zur gleichzeitigen Erkennung der Färbekraft und des Oxydationsstadiums eines Blauholzextraktes empfiehlt J. Zubelen (Bull. Soc. Ind. Mulh. 1898, 257) ein Verfahren, welches auf der Anwendung oxydierender und nicht oxydierender Beizen beruht. Voraussetzung für die Erzielung guter Resultate sind die Möglichkeit der Mitbenützung eines ausschließlich aus Hämatoxylin bestehenden Typs, eine gewisse Übung in der Durchführung der Färbeprozedur und Sicherheit in der Beurteilung der Resultate.

Man verwendet Lösungen, welche 5 g Extrakt von 30° Bé. in 1 l destilliertem Wasser enthalten und im übrigen folgende Beschaffenheit zeigen:

1. Typ. 30-gradiges Extrakt aus einem guten Holz und den Farbstoff noch vollständig in Form von Hämotoxylin enthaltend.

2. Extrakt von 30° Bé., beinahe ausschließlich aus Hämateïn bestehend.

3. Extrakt von 30° Bé., zur Hälfte aus Hämatoxylin und zur Hälfte aus Hämateïn zusammengesetzt.

4. Extrakt von 30° Bé., wie 1, aber mit 20 Proz. Gerbstoff (Sumach) kupiert.

5. Extrakt von 30° Bé., wie 1 und mit $^1/_2$ Proz. Calciumkarbonat vermischt.

Versuch A. Die zum Färben verwendete Wolle (100 g) wird gebeizt mit:

3 g Kaliumbichromat
5 - Weinsäure.

Die Wolle behält dann noch oxydierenden Charakter und gibt bei der Färbung eine mittlere Nuance. Man färbt mit 40 ccm der Extraktlösungen, entsprechend 7 Proz. Extrakt von 30° Bé. auf das Wollgewicht bezogen, verdünnt mit 400 ccm destilliertem Wasser, während $1^1/_2$ St. auf dem Wasserbad.

Die Färbungen zeigen folgendes Aussehen:

1. Mit Typ 1. Die charakteristische bläuliche Nuance des Hämatoxylins;

2. ist viel dunkler als 1, nähert sich dem Schwarz;

3. liegt zwischen 1 und 2;

4. ist schwächer als 2, 3 und 1 (dieselbe Erscheinung würde auftreten bei einem nicht oxydierten Extrakt, der mit anderen, ähnlichen Substanzen vermischt ist);

5. ist dunkler als der Typ infolge der oxydierenden Wirkung des Kalkes.

Diese Proben zeigen somit, daß die oxydierten Extrakte dunklere Färbungen liefern als die reinen Extrakte und die letzteren dunklere als die kupierte Ware.

Versuch B. Die Wolle (100 g) wird kochend und in möglichst konzentriertem Bad während zwei Stunden angesotten mit:

10 g Alaun
2,5 - Kaliumbichromat
2,5 - Kupfervitriol
2,5 - Weinsäure

gut gewaschen und gefärbt wie vorhin mit dem Unterschied, daß man nur 3 Proz. Campecheextrakt (vom Wollgewicht) anwendet.

Die Färbungen bieten folgendes Aussehen:

1. Die reine Hämatoxylinfärbung ist die beste;

2, 3 und 5 sind heller als 1;

4 ist immer schwächer als 1.

Wünscht man ein nichtoxydiertes Extrakt, so wird man ein solches wählen, das nach den Versuchsresultaten von A und B sich dem Typ am nächsten zeigt.

Will man jedoch ein oxydiertes Extrakt, so gibt man demjenigen den Vorzug, das nach A die dunkelste Färbung lieferte.

Versuch C. Man verwendet Baumwollstränge von zirka 8 g Gewicht und färbt:

Nr. 1 wie No. 1 bei A und B;
- 2 - - 2 - - - -
- 3 - - 2, kupiert mit 20 Proz. Wasser;
- 4 - - 4 bei A und B;
- 5 - - 4 (plus dem Quantum Calciumkarbonat, um das Tannin zu neutralisieren);
- 6 - - 5 von A und B.

Die Baumwolle muß vorher in kochendem Wasser gut gewaschen werden. Dann gelangt sie in die Campechelösung von

300 ccm destilliertem Wasser und
100 - Extraktlösung (wie oben angegeben);

man erwärmt auf 60—70° C., geht mit den Strängen ein, beläßt sie 1—2 Stunden im Bade, indem man allmählich erkalten läßt, ringt aus und bringt während 4—5 Minuten auf ein Kupfervitriolbad (3 Proz. vom Gewicht der Baumwolle).

Nr. 1 zeigt die graue Nuance des reinen Hämatoxylins;
- 2 ist dunkler als 1;
- 3 ist noch ziemlich dunkelgrau;
- 4 ist sehr mager (Campeche zieht schlecht auf Baumwolle in Gegenwart saurer Gerbstoffe);
- 5 dunkler als 4, weil das Tannin vorher neutralisiert wurde, aber der Kupage wegen dem Typ zurückstehend;
- 6 ist am dunkelsten, dunkler als der Typ, aber heller als 2 und 3.

Extrakte, welche mit Gerbstoffen gemischt sind, lassen sich auch an ihrer rötlichgrauen Nuance erkennen.

Durch Vergleichung der Resultate dieser drei Versuchsserien wird man immer imstande sein, ein fragliches Produkt beurteilen zu können.

Um den Preis der Blauholzextrakte zu vermindern, werden denselben nach Brühl (Chem.-Ztg. 1890, 767) Melasse, Dextrin, Quebrachoextrakt, Kastanienextrakt, Sumachextrakt, Quercitronextrakt, Glaubersalz und sonst noch alle erdenklichen Drogen beigemischt und zwar bei Primasorten oft nicht unter 20 Proz., bei Sekunda bis zu 40 Proz., bei Tertia, besonders bei dem sogen. Fasson Sanford, bis zu 70 Proz.! Mit den Tertiasorten werden namentlich Japan und China erfreut. Nach Brühl hatten Extrakte, welche im Preise der amerikanischen Dye Wood und Sanford von europäischen Fabriken offeriert wurden, um 20 bis 30 Proz. weniger Farbwert als die amerikanischen.

Bei den europäischen Produkten fand Brühl stets Melassenverfälschung, selten unter 15 Proz., nebenbei in verschiedenen Mengen

Kastanien-, Quebracho- und Quercitronextrakt, öfter noch Glaubersalz. Eine derartige Verfälschung mit Melasse (oder Dextrin) kann man nach Schweissinger (Ind.-Bl. 1887, 337) durch vollkommene Ausfällung der Lösung des Extraktes mit Bleiessig und Prüfen des Filtrats mit Fehlingscher Lösung oder im Polarisationsapparate leicht nachweisen, indem reines Blauholzextrakt (sowohl flüssiges als festes) gar keine polarisierenden oder die Fehlingsche Lösung reduzierenden Substanzen besitzt.

Zum Nachweis von Kastanienextrakt zieht Houzeau (Dingl. 190, 242) 1 g oder 0,1 g des vorher bei 100° getrockneten Extraktes mit Äther aus und bestimmt das Gewicht der hierin löslichen Substanz. Der in Äther unlösliche Rückstand wird hierauf bis zur Erschöpfung mit absolutem Alkohol ausgezogen und das Gewicht der von diesem aufgelösten Stoffe ebenfalls bestimmt. Die Vergleichung dieser Gewichte mit denjenigen, welche die Untersuchung eines guten, unverfälschten Blauholzextraktes ergab, läßt erkennen, ob eine Verfälschung stattgefunden hat; z. B. 100 T. Extrakt gaben:

	In Äther lösliche Stoffe	In Alkohol lösliche Stoffe
Echtes Extrakt	87,1	14,3
Verdächtiges Extrakt	76,9	19,5

Da nämlich Kastanienextrakt in Äther fast unlöslich, dagegen bedeutend löslich in absolutem Alkohol ist, so muß man natürlich in einem verdächtigen Extrakt mehr in Alkohol und weniger in Äther lösliche Stoffe finden als in einem echten Extrakt. Zur Ergänzung kann man noch folgenden Versuch anstellen. Die in Alkohol und Äther löslichen Stoffe beider obiger Extrakte müssen in gleichem Gewichte eine gleiche Fläche Kattun in gleicher Weise färben, wenn sie dieselbe Zusammensetzung haben: die Färbung muß dagegen eine verschiedene sein, wenn sie nicht dieselben Bestandteile in denselben Mengenverhältnissen enthalten. Man wird in unserem Falle also finden, daß die Ätherextrakte beim Probefärben sich gleich, die Alkoholextrakte aber ganz verschieden verhalten.

Die Liste der Verfälschungen des Blauholzextraktes ist hiermit noch nicht erschöpft, auch Sand, Ton, Erde, Sägespäne, ausgezogene Gerberlohe u. s. w. müssen nicht selten zur „Verbesserung“ dieses viel angewendeten Extraktes herhalten.

Verfälschungen des Blauholzextraktes mit Leim, Zuckernebenprodukten (Melasse) und Kastanienextrakt lassen sich nach E. Donath (Chem.-Ztg. 1894, 277) folgendermaßen nachweisen:

Es wird zunächst Wasser, Stickstoff und Asche bestimmt. Dann wird eine wäßrige Lösung des fraglichen Extraktes bei gelinder Wärme

durch Digerieren mit allmählich zugefügtem grobgepulverten Spodium entfärbt und filtriert. Schon die verhältnismäßig bedeutend größere Schwierigkeit der Entfärbung[1]), welche sich insbesondere durch einen Parallelversuch mit unverfälschtem Extrakt beurteilen läßt, wird einen Fingerzeig zur weiteren Beurteilung geben. Wenn nun weiter auch das nahezu farblose Filtrat unmittelbar mit Fehlingscher Lösung erhitzt einen beträchtlichen Niederschlag von Kupferoxydul gibt, so ist die Verfälschung mit Kastanienextrakt nahezu zweifellos.

Ein weiterer Versuch, die Prüfung des Verhaltens der ursprünglichen, filtrierten (jedoch nicht mit Knochenkohle entfärbten) Extraktlösung gegen eine Leimlösung, wodurch für sich allein Blauholzextrakt und Kastanienextrakt sich wesentlich unterscheiden, wird nur dann noch entscheidender ausfallen, wenn die Menge des Kastanienextraktes eine größere ist, bezw. mindestens über 7 Proz. beträgt. Gibt die mit Knochenkohle entfärbte und filtrierte Extraktlösung jedoch unmittelbar mit Fehlingscher Lösung keinen oder nur einen äußerst geringen Niederschlag (bekanntlich enthalten Melassen, namentlich ältere, häufig geringe Mengen Invertzucker), wohl aber nach der nun vorzunehmenden Inversion mit verdünnter Salzsäure reichliche Kupferoxydulausscheidung, so ist die Verfälschung mit Zuckernebenprodukten evident. Treten die angegebenen Erscheinungen nicht ein, ist aber der Stickstoffgehalt beträchtlich größer als 1 Proz., so ist eine Verfälschung mit Leim wahrscheinlich. Ein Zusatz von Leim von über 8 Proz. läßt sich in diesem Falle dann mit größerer Sicherheit, aber keineswegs völlig zweifellos auf folgende Art nachweisen: 3—4 g des pulverisierten Extraktes werden zwei- bis dreimal mit starkem Weingeist von zirka 93 Proz. bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, der Rückstand dann in warmem Wasser gelöst und mit einem Überschuß von Bleizuckerlösung gefällt. Der entstandene blaue Niederschlag wird nun abfiltriert und im Filtrat der Überschuß des basischen Bleiacetats mit kohlensaurem Natrium vollständig als Bleikarbonat entfernt. Filtriert man letzteres ab und fügt zum Filtrate Tanninlösung, so entsteht, falls Leim im Extrakte vorhanden war, nun ein Niederschlag oder eine deutliche Trübung[2])

Donath fand in einem frisch bereiteten, im Vakuum getrockneten Extrakt 0,81 Proz. Stickstoff und 1,33 Proz. Asche. Käufliche unverfälschte Extrakte ergaben:

---

[1]) Die Entfärbung der Kastanienholzextraktlösungen mit Knochenkohle gelingt viel schwieriger als die der reinen Blauholzextraktlösungen.

[2]) Vergl. auch v. Cochenhausen, Z. f. ang. Ch. 1904, 877 u. ff.

	I. (Deutsches Fabrikat) Proz.	II. (Belgisches Fabrikat) Proz.	
Wasser	8,26	11,34	
Stickstoff	0,78	0,58	bezogen
Asche	6,39	4,99	auf Trockensubstanz.

Die Asche dieser beiden Extrakte enthielt beträchtliche Mengen an Alkalien und besonders viel Chloride und Phosphate (bis zu 7,81 Proz. Cl und 2,12 Proz. P_2O_5).

Der bedeutend höhere Aschengehalt der käuflichen Extrakte gegenüber dem reinen Extrakt läßt den Schluß zu, daß dieser durch die sogen. Fermentation des geraspelten Blauholzes vor dessen Anwendung zur Extrakterzeugung veranlaßt wird. (Diese besteht bekanntlich vorzugsweise in einem zeitweiligen Besprengen desselben mit gefaultem Harn.)

Als aus Blauholz oder Blauholzextrakt gewonnene Präparate erwähnen wir hier kurz:

Das Hematine, kommt von Lyon in den Handel, hat nach E. Dollfuß (Dingl. **237**, 464) fast die analogen Eigenschaften wie das von Erdmann (J. pr. Ch. **26**, 205) zuerst dargestellte Hämateïn und wird vermutlich durch Extraktion des fermentierten Holzes mit Äther gewonnen.

Indigoersatz, Noir reduit, sind violettblaue, in der Färbereitechnik jetzt vielfach angewandte Flüssigkeiten, welche aus Blauholzextrakt mit Hilfe von Kaliumbichromat und saurem schwefligsauren Natrium hergestellt werden. Nach v. Cochenhausen (Muspratts Chemie 3. Aufl. III, 206) dürfte es aus der Bisulfitverbindung eines Oxydationsproduktes des Hämatoxylins und einem Chromoxydsalz bestehen. Einige Präparate scheinen auch in der Weise dargestellt zu sein, daß der Chromfarblack, welcher durch Behandeln von Blauholzextrakt mit Kaliumbichromat erhalten wird, in Salzsäure oder Oxalsäure aufgelöst worden ist.

Direktschwarz, Kaiserschwarz oder Nigrosaline sind nach Breinl (Dingl. **268**, 487) eine Mischung von Blauholzextrakt mit Eisenvitriol und Kupfervitriol, welche in dunkelgefärbten Broten oder als dunkelbraunes, an der Luft zusammenbackendes Pulver in den Handel kommt, oder eine schwarze, teigartige Masse, welche durch Fällen einer Blauholzabkochung mit einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol erhalten wird. Die in der ersten Form in den Handel kommenden Präparate bestehen aus zwei bis sechs Teilen Blauholzextrakt, zwei Teilen Eisenvitriol und einem Teil Kupfervitriol. Da die von verschiedenen Fabrikanten gelieferten Waren nach v. Cochenhausen

(l. c. S. 207) nie eine gleiche Zusammensetzung haben, so erhält man bei Verwendung derselben Menge Farbstoff niemals denselben Farbenton. Dieser fällt grünlich aus, wenn der Kupfervitriol vorwiegt, und erscheint rötlich oder violett, wenn viel Eisenvitriol zugegen ist. Man kann daher durch Änderung der Mengen dieser beiden Stoffe alle möglichen schwarzen Farbentöne erzeugen.

Ein unter dem Namen Direktschwarz für Baumwolle in den Handel kommendes Präparat bildet eine braune, dickflüssige Masse und besteht nach v. Cochenhausen aus etwa 50 Proz. Wasser, 45 Proz. einer in Alkohol und Äther löslichen Substanz (Hämatoxylin und Hämatein) und 3,5—7 Proz. Kupfervitriol.

Neudruckschwarz SS, NR, NRG (Leonhardt) (Rev. gener. Mat. Col. 1898, 459) sind Blauholzextrakte, die stark nach Essigsäure riechen und ohne Zusatz von essigsaurem Chrom, aber mit Natriumchlorat gemischt, direkt zum Baumwolldruck verwendet werden können.

Allgemeines über Wertbestimmung der Farbholzextrakte.

Die Benutzung von flüssigen oder festen Farbholzextrakten in Färbereien und Druckereien als Ersatz der an Ort und Stelle bereiteten Farbholzabkochungen ist immer noch beträchtlich. Trotz der zu bezahlenden Kosten der Extraktfabrikation spart man bei Benutzung von Farbholzextrakten, die immer billiger werden, dennoch beträchtlich an Frachtkosten. Für den Drucker, welcher stets mit konzentrierten Brühen zu arbeiten hat, ist es vorteilhafter, Extrakte anzuwenden, welche durch Auflösen leicht in konzentrierte Brühen umzuwandeln sind. Ebenso ist es für den Färber in manchen Fällen fast geboten, Extrakte anzuwenden, wo nämlich die Farbflotten eine Konzentration erfordern, welche beim gewöhnlichen Auskochen nur mit Materialverschwendung zu erzielen ist. Umgekehrt gibt es auch Fälle, wo man die Hölzer nicht durch Extrakte ersetzen kann. So geben beim Färben der Wolle die Holzabkochungen im allgemeinen reinere und bessere Farben als die Auflösungen von Extrakten. Auch geben Farbholzabkochungen, besonders von Blauholz, luftechtere Farben als Extrakte. Für manche Zwecke, z. B. für Aufsatzblau auf Baumwolle (als Nachahmung von Küpenblau), kann eine frisch bereitete Blauholzabkochung durch Extrakt nicht ersetzt werden. Im allgemeinen aber ist in der Baumwollfärberei bei Blauholz, Gelbholz und Quercitron die Anwendung des Extraktes vorteilhafter als die der Späne.

Schädlich wirken oft beim Färbeprozesse Harzteilchen, welche in die Extrakte vom ausgekochten Holze — zum Unterschiede der gewöhnlichen Farbholzabkochungen — übergehen und auf den ge-

färbten Stoffen kleine dunkle Punkte verursachen (v. Cochenhausen l. c. S. 186).

Schreiner (Chem.-Ztg. 1890, 961) stellt für die Beurteilung des Wertes eines Farbholzextraktes, speziell des Blauholzextraktes, um den es sich in den meisten Fällen handeln wird, folgende Prüfungspunkte auf: 1. Gehalt an Farbstoffen, 2. Zusatz von fremden Gerb- und Farbstoffen, 3. Zusatz von Beschwerungsmitteln, 4. Fermentation und Reaktion (über letzteren Punkt ist bereits auf S. 1187 berichtet worden).

Bei der großen Ähnlichkeit des Verhaltens der Farbstoffe der Farbhölzer (speziell von Hämatoxylin und Hämateïn) mit Gerbstoffen übertrug Schreiner die von Weiß veröffentlichte sog. „Wiener gewichtsanalytische Gerbstoffbestimmungsmethode" (siehe Abschnitt „Gerbstoffe" von Councler, oben S. 733) auf die Bestimmung der Farbholzextrakte. 50 g gemahlenes Farbholz werden in einem besonders konstruierten, sehr praktischen Extraktionsapparate vollständig ausgelaugt, die Lösung auf 1 l verdünnt, filtriert und ein Teil derselben durch Hautpulver in einen besonderen Filtrierapparat (Zsch. angew. Chem. 1888, 717) mit den nötigen Vorsichtsmaßregeln laufen gelassen. Das Hautpulver muß zu diesem Zwecke von ganz reiner Qualität und wolliger Form sein. Das Filtrat ist bei regelrechtem Verlauf der Operation absolut farblos und bleibt es auch nach Zusatz von Ammoniak, da es nur noch diejenigen Substanzen enthält, welche weder färbende, noch gerbende Eigenschaften besitzen. Alsdann werden von diesem Filtrate und ebenso von der Originallösung je 100 ccm auf dem Wasserbade eingedampft und im Luftbade bei 100° bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Die Gewichtsdifferenz zwischen beiden entspricht dem Gehalt an Farbstoffen.

Bei Extrakten stellt man eine Lösung dar, welche zirka 10 g Trockensubstanz in 1 l enthält. Nachdem man bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Marke aufgefüllt, erwärmt man im Wasserbade auf 50° C., filtriert, wenn nötig, unter Zusatz von Kaolin, und verfährt mit dieser klaren Lösung wie oben. Ferner trocknet man 1—2 g Extrakt in einem Platingefäße bei 100° C. zur Wasserbestimmung und verascht nachher zur Ermittlung der mineralischen Bestandteile.

Aus der Differenz zwischen Trockensubstanz und der Summe der Farbstoffe und Nichtfarbstoffe, also des Löslichen, berechnet sich der Gehalt an unlöslichen Substanzen. Der Gehalt an mineralischen Substanzen wird von dem Gehalt an Nichtfarbstoffen in Abzug gebracht. (Der Fall, daß sich im „Unlöslichen" mineralische Bestandteile als mechanische Verunreinigung finden, ist äußerst selten und dann in die Augen fallend!)

Schreiner teilt folgende Analysenbeispiele mit:

	Frisches Blauholz				
	I.	II.	III.	IV.	
				Frisch	Fermentiert
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Farbstoffe	12,06	10,56	8,16	9,70	9,26
Nichtfarbstoffe . . .	2,22	1,72	1,04	2,05	1,10
Wasser	10,86	12,80	10,80	10,02	16,00

	Extrakte: flüssig, 30° Bé.				
					Fest
	I.	II.	III.	IV.	V.
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Farbstoffe	52,52	41,39	33,52	79,77	54,36
Nichtfarbstoffe . . .	6,06	11,91	14,39	9,08	18,14
Unlösliches bei 50°C. .	0,45	2,87	6,99	1,05	9,20
Asche	0,14	1,81	3,47	0,22	6,04
Wasser	40,83	42,02	41,63	9,88	12,26

Die angeführten Extraktanalysen sind aus extremen Fällen zusammengestellt: Nr. I ist ein normales Extrakt aus gutem Holze, ebenso Nr. IV, Nr. II enthält zirka 20 Proz., Nr. III zirka 10 Proz. Zusatz eines starken kalkhaltigen Extraktivstoffes (Sirup) und Nr. V enthält Zusätze von Extraktivstoffen und Salzen (Natriumsulfat).

Ein Blick auf die angeführten Beispiele der Farbhölzer genügt zur Erkenntnis der Bedeutung der Analyse beim Einkaufe des Farbholzes, zumal wenn man weiß, daß No. I—III Hölzer gleicher Marke sind! Leider ist der Extraktfabrikant nur zu selten in der Lage, sich im voraus ein richtiges Durchschnittsmuster des Holzes verschaffen zu können. Auch der Gehalt an Nichtfarbstoffen ist, speziell für die Wollfärberei, von wesentlicher Bedeutung, da mit dem Wachsen derselben eine leichtere und gründlichere Fermentation in direktem Zusammenhange steht. Diese Substanzen sind es, welche unter teilweiser Bildung flüchtiger Produkte den Fermentationsprozeß bedingen und durch ihre Tätigkeit den Blauholzfarbstoff an die Oberfläche der Holzteilchen bringen, wo er Gelegenheit findet, sich mit Sauerstoff zu verbinden.

Bei dieser neuen Methode von Schreiner bleibt nur ein Übelstand, daß man nämlich nicht Farbstoffe und etwa vorhandene Gerbstoffe getrennt nebeneinander bestimmen kann. Doch verliert dieser Nachteil wesentlich an Bedeutung durch den Umstand, daß man da, wo solche gerbstoffhaltigen Farbstoffextrakte überhaupt Anwendung finden können, nämlich in der Baumwollschwarzfärberei, den Gerbstoff kaum als minderwertig betrachten darf, vorausgesetzt, daß der Preis des Produktes damit in Einklang steht.

Orseillepräparate.

Rohmaterial sind verschiedene, unter dem gemeinschaftlichen Namen „Kraut-Orseille“ bekannte Flechtenarten, vorzugsweise Lecanora und Rocella tinctoria, deren beste Sorten von Angola, Ceylon, Madagaskar, Mozambique uud Sansibar kommen. Die mit mineralischen Stoffen stark verunreinigte „Erd-Orseille“ dient hauptsächlich zur Herstellung von Lackmus. Der wichtigste Bestandteil dieser Flechten, das farbstoffbildende Orcin, welches ein erst während der chemischen Behandlung der Flechten aus den Flechtensäuren entstehendes Zersetzungsprodukt derselben ist, verwandelt sich unter der Einwirkung von Ammoniak (faulem Harn und dgl.) und Luft in Orceïn, einen prächtig roten, krystallinischen Farbstoff. Außerdem entstehen noch nach Zulkowski und Peters (Monatsh. Ch. 1890, 227) ein gelber, krystallinischer und ein amorpher, lackmusartiger, vielleicht mit Lackmus identischer Farbstoff. Die Lösungen des reinen Orceïns in Weingeist, Essigsäure und Aceton zeigen prächtige Karminfarbe und werden durch Zusatz von Ammoniak und fixen Alkalien prachtvoll blauviolett. Reines Orceïn hat die 150- bis 200-fache Färbekraft des Orseilleextraktes.

Das Orcin färbt sich mit Chlorkalklösung tiefviolett und in alkalischer Lösung, mit etwas Chloroform erwärmt, gibt es eine purpurrote, nach dem Verdünnen mit Wasser stark grünlichgelb fluoreszierende Flüssigkeit (Natriumsalz des Homofluoresceïns) (Schwarz, Ber. **18**, 543). Diese empfindliche Reaktion benutzt man zur Erkennung von orcinhaltenden (also für die Orseille- oder Lackmusfabrikation geeigneten) Flechten, indem man ein Stückchen der Flechte kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge kocht, die klare Flüssigkeit abgießt und sie nach Zusatz von einem Tropfen Chloroform zehn Minuten im Wasserbade erwärmt, worauf man mit Wasser verdünnt. Enthielt die Flechte Orcin oder orcingebende Stoffe, so ist die grünlichgelbe Fluoreszenz deutlich wahrzunehmen. (v. Cochenhausen, Muspratts Chemie, 3. Aufl. III, 230.)

Den Gehalt der Flechten an farbstoffgebenden Flechtensäuren, welcher etwa zwischen 2 und 12 Proz. variiert, bestimmt man nach Stenhouse (J. pr. Ch. **45**, 180; Ann. **68**, 55; Pharm. Centralbl. 1848, 316), indem man die Flechte (100 g) mit Kalkmilch rasch [1]) auszieht, mit Essigsäure den filtrierten Auszug fällt, den Niederschlag auf einem gewogenen Filter sammelt, ihn bei gewöhnlicher Temperatur trocknet und wägt. Da diese Methode zwar gut, aber langwierig ist, verfährt man rascher, wie folgt:

[1]) Nimmt die Behandlung mit Kalkmilch längere Zeit (über eine viertel bis halbe Stunde) in Anspruch, so geht ein Teil der Flechtensäuren in Orcin über und entgeht so der Fällung mit Essigsäure.

100 g in sehr kleine Stückchen zerschnittene Flechten werden durch zweimalige Maceration mit einer verdünnten Lösung von Ätznatron erschöpft und dem Filtrate aus einer Bürette eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron von bekanntem Gehalte zugesetzt. In dem Augenblicke, wo letztere Lösung in den alkalischen Flechtenauszug einfließt, tritt eine blutrote Färbung ein, welche 1 oder 2 Minuten später verschwindet, worauf die Flüssigkeit eine tiefgelbe Farbe zeigt. Hierauf setzt man von neuem Bleichflüssigkeit hinzu und wiederholt dies unter sorgfältigem Umrühren so lange, als ein zweiter Zusatz noch eine rote Färbung hervorbringt (also noch unoxydierte, Farbstoff gebende Substanz anzeigt).

Die Orseillepräparate (s. u.) oder Orceïnfarbstoffe finden noch ganz wenig Anwendung zum Violettfärben (ohne Beize) von Wolle und Seide (niemals von vegetabilischen Fasern) und zu Braun und Modefarben auf Wolle (weniger auf Seide). Verschiedene Teerfarbstoffe haben die Orseillepräparate teilweise verdrängt.

Man unterscheidet im Handel: Orseille in Teig, Orseilleextrakt, französischer Purpur und Persio als Hauptorseillepräparate.

Am einfachsten ist die Bereitung von Orseille in Teig, auch kurzweg Orseille genannt, zu welchem Zwecke die zerkleinerten Flechten mit einer Lösung von Ammoniak einige Wochen bei Luftzutritt unter Umrühren behandelt werden. Bei kurzer Dauer des Prozesses erhält man eine mehr rote, im anderen Falle eine mehr violette Orseille. Man unterscheidet „Kraut-Orseille“ und die geringere „Erd-Orseille“.

Orseilleextrakt. Orseille in Teig enthält gemäß seiner Bereitungsweise holzige Flechtenteile, unzersetze Flechtensäure und Mineralbestandteile neben dem Orceïn als für gewisse Anwendungen in der Färberei unbequeme Verunreinigungen. Deshalb bringt man die Flechtensäuren durch Behandeln mit Kalkmilch (Jahresber. d. chem. Techn. 1859, 490) in Lösung und setzt die klare Lösung entweder direkt mit Ammoniak der Luft aus, oder man fällt aus ihr zuerst die Flechtensäuren mit Salzsäure oder Schwefelsäure, welche in diesem gereinigten Zustande alsdann in Ammoniak gelöst der Luft ausgesetzt werden. Je nach dieser verschiedenen Behandlung und den hiermit wechselnden Konzentrations- und Reinheitsgraden heißen die gewonnenen Extrakte Orseilleextrakt einfach, doppelt, konzentriert oder Orseillekarmin.

Französischer Purpur (Orseilleviolett) wird nach Spence und Guinon (Jahresber. d. chem. Tech. 1859, 492) auf folgende Weise erhalten. Man zieht zunächst die Flechtensäure wie gewöhnlich mit Kalkmilch aus, fällt sie mit einer Säure, löst in Ammoniak und setzt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, wobei man aber nicht bis zur violetten, sondern nur bis zur kirschroten Färbung stehen läßt.

Alsdann erhitzt man einige Zeit zum Sieden und stellt die Flüssigkeit in 5—6 cm hohen Schichten in großen flachen Schalen bei 70—75° so lange hin, bis sie purpurviolett geworden ist. Aus dieser Lösung fällt man den festen Farbstoff durch Schwefelsäure oder Chlorcalciumlösung. Im letzteren Falle bildet sich ein in Wasser unlöslicher Kalklack, der, wenn er zum Färben verwendet werden soll, in Wasser verteilt durch kohlensaures Ammoniak oder durch Zersetzen mit Oxalsäure oder Schwefelsäure und darauf folgenden Zusatz von Ammoniak löslich gemacht wird.

Persio (roter Indigo, Cudbear) ist wie der französische Purpur eine trockene Masse, welche durch Eintrocknen von Orseilleextrakt oder von Kraut- und Erdorseille erhalten wird. Im Handel kommt Persio 0, I, II, extra, fein, violett, rotviolett, blauviolett, rot vor (v. Cochenhausen, Muspratts Chemie, 3. Aufl., III, 233). Ein sehr farbstoffreiches Produkt wird Orchelline genannt.

Orseillekarmin und Orseillepurpur enthalten die Orseillefarbstoffe im Zustande großer Reinheit.

Wie oben schon erwähnt, findet sich eine blauviolette und rote Orseille im Handel, deren verschiedene Farbentöne von der Dauer der Einwirkung von Ammoniak und Luft bedingt werden.

Versetzt man erstere mit einer kleinen Menge von Ferricyankalium, so erhält sie alle Eigenschaften der roten Orseille. Die unter dem Namen „französischer Purpur“ bekannte purpurviolette Orseillefarbe unterscheidet sich von Orseille dadurch, daß letztere durch Salz- oder Schwefelsäure rot gefärbt wird, während der violette Farbeton des französischen Purpurs selbst durch ziemlich starke Salz- oder Schwefelsäure nur wenig ins Rötliche gezogen wird. Wird dagegen französischer Purpur in mäßig starker Natronlauge gelöst und diese prachtvoll violette Lösung mit Salzsäure übersättigt, so wird sie rot.

Französischer Purpur und Anilinviolett unterscheiden sich dadurch, daß der erstere durch ziemlich starke Salzsäure nur etwas mehr ins Rote gezogen, nach vorheriger Behandlung mit Natronlauge aber entschieden rot wird, während das Anilinviolett sich mit Salzsäure um so reiner blau färbt, je stärker die Säure ist (Mierzinski, „Die Erd-, Mineral- u. Lackfarben“, 1881, 354).

Die Güte der Orseillepräparate kann man einzig und allein durch Probefärben ermitteln. Man löst 1 g Orseillepräparat in $^1/_2$ Liter Wasser, bringt in das Bad ein gewogenes oder gemessenes Wollstück und erhitzt $^1/_2$ Stunde zum Sieden. Die gewaschene und getrocknete Probe wird mit einer aus einer guten Orseillesorte erhaltenen verglichen.

Exakter ist die von v. Cochenhausen (l. c. 234) angegebene Methode. Man löst 5 g der zu untersuchenden Orseille oder des Orseillepräparates in 1 Liter Wasser und verwendet 50 ccm dieser Lösung

zum Färben von je 1 g Wolle. Dem Farbbade setzt man 10 Proz. (vom Gewichte der Wolle) Alaun oder 10 Proz. Alaun und 2 Proz. Weinstein zu. Man kann den Wert einer Orseille im Vergleich zu einem mustergültigen Präparate in Zahlen ausgedrückt annähernd ermitteln, wenn man das gefärbte Muster mit einer Skala von Mustern von 1 g vergleicht, welche mit

5 — 10 — 15 — 20 — 25 — 30 — 35 — 40 — 45 — 50 ccm

der Lösung von 5 g des mustergültigen Präparates in 1 Liter Wasser unter denselben Bedingungen gefärbt worden sind.

Zum Nachweis einer Verfälschung des Orseilleextraktes mit Blauholz- oder Rotholzextrakt werden nach Leeshing (Dingl. 187, 142) 50 Tropfen Extrakt mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt; die Flüssigkeit wird mit Essigsäure schwach angesäuert, hierauf 50 Tropfen Zinnchlorürlösung (1 : 2) hinzugesetzt und zum Sieden erhitzt. War die Orseillelösung rein, so findet sogleich fast vollständige Entfärbung statt, während man bei Zusatz von Blauholzextrakt eine blaugraue[1]), von Rotholzextrakt eine rote Lösung erhält.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Fuchsin in Orseille und Persio hat Rawson (Chem. N. 1888, 165) eine sehr empfindliche Methode bekannt gegeben, welche gestattet, noch 1 Teil in 100000 Teilen Persio nachzuweisen. 1—2 g Persio (oder eine entsprechende Menge Orseilleflüssigkeit) werden mit 50 ccm Alkohol gekocht, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit 15—20 ccm einer starken Lösung von basischem Bleiacetat (spez. Gew. 1,25) und dann nach vorhergehendem Umrühren mit einer gleichen Menge von starkem Ammoniak versetzt. Man filtriert und wäscht den Niederschlag, falls man das Fuchsin zugleich auch quantitativ bestimmen will, mit einer Mischung von 1 Tl. Ammoniak, 5 Tl. Alkohol und 10 Tl. Wasser aus. Bei reinem Persio ist das Filtrat farblos, bei Gegenwart von Fuchsin farblos oder rosa je nach der Menge des zugesetzten Ammoniaks. Nun säuert man mit Essigsäure an, welche bei Gegenwart von Fuchsin die Flüssigkeit rot färbt.

Rawson benutzt ferner folgendes kolorimetrisches Verfahren zur annähernden quantitativen Bestimmung des nachgewiesenen Fuchsins. Man bereitet sich eine mit Essigsäure versetzte reine Fuchsinlösung, die im Liter 0,01 g Fuchsin enthält. Die zu prüfende Lösung wird auf 250 ccm verdünnt und ein aliquoter Teil davon nach dem Verdünnen auf 100 ccm in die eine Röhre des Kolorimeters gebracht. Von der typischen Fuchsinlösung läßt man aus einer Bürette so viel in die zweite Kolorimeterröhre fließen, bis die Intensität der Färbung in beiden Röhren gleich ist.

---

[1]) Die blaugraue bis graue Färbung tritt bei Gegenwart von mindestens 3—4 Proz. Blauholzextrakt ein.

Ein ähnliches, aber weniger empfindliches Verfahren zum Nachweis von Fuchsin hat Schweissinger (Pharm. Centr. 1887, 95) angegeben. Es beruht darauf, daß Orseillefarbstoff durch Bleiessig in neutraler oder schwach alkalischer Lösung nach $^1/_2$ Stunde vollständig gefällt ist, während das Fuchsin gelöst bleibt und im Filtrate sich zu erkennen gibt. Man zieht etwa 0,25 g Orseille mit Spiritus aus, verdunstet im Wasserbade, löst den Rückstand in 50 ccm Wasser, fällt mit 10 ccm Bleiessig und filtriert nach $^1/_2$ Stunde.

Kertész (Dingl. **256**, 281) weist Fuchsin oder Säurefuchsin in Orseilleextrakt nach, indem er eine geringe Menge des Extraktes mit ziemlich viel Wasser aufkocht und filtriert, und zwar so lange, bis die Lösung ganz klar ist. Von dieser Lösung wird ein Teil in einem Reagensglas gut mit Benzaldehyd (Bittermandelöl) gemischt und hierauf Zinnsalz und Salzsäure hinzugefügt. Nach tüchtigem Umschütteln und einigen Minuten Stehen scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere im Falle der Anwesenheit von Fuchsin fuchsinrot gefärbt erscheint, sonst aber farblos ist. Es läßt sich auf diese Weise noch 1 Tl. Fuchsin S in 1000 Tl. Orseilleextrakt nachweisen.

Das Verfahren von Liebmann und Studer (Jahresber. d. chem. Techn. 1886, 456) läßt zugleich auch ermitteln, ob die Verfälschung mit Fuchsin oder Fuchsin S (vergl. S. 1041) bewirkt wurde. Man sättigt die erkaltete Lösung von 1 Tl. Cudbear (Persio) in 100 Tl. Wasser mit schwefliger Säure. Hierdurch werden die Orseillefarbstoffe größtenteils gefällt, während die Fuchsine gelöst bleiben und auf Zusatz von Aceton eine Violettfärbung der Flüssigkeit verursachen. Wird nun bei gelungenem Nachweis von Fuchsinfarbstoff in der mit schwefliger Säure gesättigten und filtrierten Lösung Baumwolle, welche mit Gerbsäure und Brechweinstein gebeizt worden ist, gefärbt, so wird nur Fuchsin (nicht auch Fuchsin S) auf der Faser befestigt.

Breinl (Mitt. technol. Gew. 1887, 37; Zsch. angew. Chem. 1888, 175) hat die Zuverlässigkeit des eben genannten Prüfungsverfahrens bestätigt und eine ausführliche Tabelle der Reaktionen von Orseille und der als Verfälschungsmittel derselben dienenden Teerfarbstoffe, mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, Bleiessig (30° Bé.), Kochsalz, Natronlauge, konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure mitgeteilt[1]).

2. Gelbe Farben.

Quercitron. Die von der Oberhaut befreite, gemahlene Rinde der in Amerika heimischen, aber auch in Frankreich und Süddeutschland angepflanzten Färbereiche, welche in Form eines gelblichen oder

[1]) Siehe III. Band der „Untersuchungsmethoden" unter Spezialtabellen.

rehfarbenen Pulvers im Handel vorkommt. Je feiner und je gelber das Pulver, desto geschätzter ist es. Der hellgelbe Farbstoff der Rinde, das Quercitrin, spaltet sich mit verdünnten Säuren in Isodulcit und Quercetin.

Die rötlichbraune Abkochung der Rinde ist nicht haltbar, darf also nur für den unmittelbaren Gebrauch hergestellt werden. Im Handel findet sich ein 10—20° Bé. starker Quercitronextrakt, der feste Eindampfungszrückstand dieses Extraktes, sowie die Produkte Flavin und Quercetin. Im Flavin ist nach Ganswindt ein saures, im Quercetin ein basisches Farbstoffprinzip anzunehmen. Zur Darstellung des bisher allein in Nord-Amerika fabrizierten Flavins zieht man nach Soxhlet (Chem. Zsch. 1890, 1345) 1000 kg Rinde mit $2^1/_2$ ccm Wasser, das zum besseren Lösen des Quercitrins 5—7 Proz. Krystallsoda oder die entsprechende Menge Borax oder Ammoniak vom Gewichte der Rinde erhält, in geschlossenen Batterien aus, oder man verdünnt Quercitronextrakt entsprechend mit Wasser und behandelt ihn dann kochend mit alkalischen Körpern und erhitzt (welche Operation von wesentlichster Bedeutung für die Qualität des Produktes ist) mit einem verdünnten Gemisch von 2 Tl. Schwefelsäure und 3 Tl. Salzsäure, welches zweckmäßig bestimmte Anteile von metallischem Zinn in Lösung erhält, eine Stunde zum Kochen. Man nimmt an, daß hierbei eine ziemlich glatte Spaltung des Quercitrins in Quercetin und Isodulcit stattfinde. Nach beendetem Kochen wird durch Filterpressen gedrückt und das Preßprodukt getrocknet. Die Ausbeute beträgt nur 4—10 Proz. Flavin in sehr wechselnden Qualitäten. Gutes Flavin hat das etwa 12—18-fache Färbevermögen von Quercitronrinde und Quercitronextrakt, gibt dabei viel reinere Nuancen und enthält auch keinen Gerbstoff.

Auf gerade umgekehrtem Wege wird das „Quercétine industrielle“ hergestellt, nämlich durch Extrahieren der Rinde, resp. Versetzen des verdünnten Extraktes mit dem Gemisch von Schwefel- und Salzsäure und Fällen des Filtrates mit Alkalien. Ein noch stärker als Flavin und anders färbendes Produkt erhält man durch Behandeln desselben mit konz. Salpetersäure (von 36° Bé.).

Quercitron liefert eine schöne Farbe und besitzt ein starkes Färbevermögen (3 mal so stark wie das des Gelbholzes und 8 mal so stark wie das des Waus).

Es wird noch verwendet zum Färben von Wolle und Baumwolle, zur Erzeugung von Mischfarben und zum Nuancieren von Blauholzschwarz.

Gute Quercitronrinde ist blaßgelb. Neben dieser äußeren, schon einen gewissen Anhalt gewährenden Prüfung ermittelt man von Rinde oder Extrakt den Gehalt an Wasser und an Asche (Verfälschung mit Ton oder Sand). Das Extrakt wird mit Dextrin und Leim, das Flavin oft mit bis zu 25 Proz. kalziniertem Glaubersalz oder mit Kochsalz ver-

fälscht und fühlt sich im letzteren Falle stets feucht an. Gutes Flavin darf sich nach Soxhlet (l. c.) nicht vollständig in kochendem Wasser lösen, die Lösung soll trübe und blaß sein; bei Zusatz von schwefelsaurer Tonerde darf kein Präzipitat entstehen, die Farbe der Flüssigkeit muß sich aber sofort in ein lebhaftes Gelb verwandeln. Die wäßrige Lösung des Flavins, in offenen Gefäßen aufbewahrt, verliert binnen wenigen Tagen das ganze Färbevermögen.

Der Farbstoffgehalt der Rinde oder des Extraktes, sowie eine Verfälschung des letzteren mit Dextrin, Leim etc. oder der ersteren mit Gelbholz wird durch Probefärben (v. Cochenhausen in Muspratts Chemie, 3. Aufl., III, 259) ermittelt. Man siedet Wolle mit 1,5 Proz. Zinnsalz und 3 Proz. Oxalsäure an, wäscht und färbt je 1 g Wolle mit 20 ccm einer Lösung von 10 g Quercitronextrakt oder der entsprechenden Menge Quercitronrinde in 1000 ccm Wasser. Um den Farbstoffgehalt im Vergleich mit reinem Flavin oder einem guten Extrakte oder einer guten Rinde annähernd mit Zahlen auszudrücken, färbt man Proben Wollengarn von 1 g mit 1, 2, 3 ccm . . . 8, 9, 10 ccm . . . 18, 19, 20 ccm der in gleicher Weise dargestellten Lösungen der Vergleichsmaterialien.

Gelbholz. Das glänzend gelbe, sehr harte, gewöhnlich in Scheiten im Handel vorkommende Stammholz des Färbermaulbeerbaumes (Morus tinctoria), welcher in Westindien, Brasilien, Mexico wächst. Die beste Sorte ist das Cuba-Gelbholz, eine sehr häufig im Handel vorkommende das Tampico-Gelbholz; außerdem kennt man Brasilien-, Portorico- und Jamaica-Gelbholz. Das Gelbholz soll ein lebhaft zitronengelbes, häufig von roten Adern durchzogenes Gefüge haben. Es wird entweder gemahlen oder in Form von Spänen oder von Extrakt (Cubaextrakt) angewendet. Enthält die Kalkverbindung des an und für sich farblosen Morins und Moringerbsäure (Maclurin). Wegen des Gehaltes an letzterer wird es auch zum Schwarzfärben benutzt. Man muß das Gelbholz mit Dampf extrahieren und dem Färbebad etwas Gelatine[1]) zusetzen, weil beide Manipulationen einen günstigen Einfluß auf die Lebhaftigkeit und Schönheit der Farbe haben.

Unter dem Namen „Morin“ fabrizieren J. Nowak Söhne und K. Benda in Smichow-Prag (D. R. P. 2552; Ber. 11, 1951) ein Produkt, das durch Auskochen von geraspeltem Gelbholz mit Wasser und 2 Proz. Soda und Konzentration der Lösung auf 1,041 spez. Gewicht erhalten wird.

[1]) Dieselbe — etwa 5 Proz. des angewandten Gelbholzes — scheidet die Moringerbsäure aus, welche bei zu langem Kochen in der Flotte trübe und bräunliche Farben verursacht. Aus ganz ähnlichem Grunde reinigt man die Quercitronfarbflotte mit Leim oder Alaun.

Santiago-Neugelb E und ***K*** sind nach einem neuen Verfahren durch die Firma G. Eberle & Co. (Stuttgart) hergestellte Gelbholzpräparate. Die Marke E ist ganz oxydiert und eignet sich besonders für Wolle und für Baumwolle zum Färben in hellen Tönen; Marke K ist nur teilweise oxydiert und deshalb da zu empfehlen, wo oxydierende Beizen zur Wirkung kommen.

Unter der Bezeichnung Patentfustin sollen Kondensationsprodukte von Gelbholzextrakt und Diazokörpern Anwendung finden. Chromgebeizte Wolle wird dadurch gelbbraun gefärbt.

Zur Wertbestimmung des Farbstoffes im Holz oder im Extrakt wird nach v. Cochenhausen (Muspratts Chemie, 3. Aufl. III, 262) Wolle mit 10 Proz. Alaun $^3/_4$ Stunden lang angesotten und gewaschen; je 1 g Wolle wird mit 10 ccm einer Lösung von 10 g Gelbholzextrakt oder der Abkochung einer entsprechenden Menge von Gelbholz in 1000 ccm Wasser bei 80—90° $^3/_4$ Stunden lang gefärbt. Um den Farbstoffgehalt im Vergleiche mit einem guten Extrakte oder einem guten Holze annähernd in Zahlen auszudrücken, färbt man 10 Proben gebeiztes Wollengarn mit 1, 2, 3 . . . 8, 9, 10 ccm einer in gleicher Weise dargestellten Lösung des Vergleichsmaterials.

Das Gelbholz findet in der Woll- und Baumwollfärberei (gleichzeitig mit anderen Farbhölzern) Anwendung zur Erzeugung von Mischfarben (Braun, Olive) und zum Nuancieren von Blauholzschwarz.

Wau. Die getrockneten Stengel und Blätter der wild wachsenden aber auch kultivierten geruchlosen Färberreseda. Sie enthalten den Farbstoff Luteolin. Je rascher der Wau getrocknet wurde, desto ausgiebiger ist sein Färbevermögen. Er liefert sehr schöne und echte Farben, besonders in Verbindung mit Alaun auf Wolle und Seide, ist aber trotzdem durch das viel ausgiebigere Quercitron zurückgedrängt. Seine Hauptanwendung ist zur Herstellung von Schüttgelb (s. unten), auch erzeugt man durch Zusatz von Indigkarmin und Schwefelsäure zur Wauflotte auf Seide das bekannte Waugrün. Man unterscheidet französichen, deutschen und (geringwertigen) englischen Wau.

Gelbbeeren (Kreuzbeeren). Die unreifen, noch grün gesammelten Früchte einiger Rhamnusarten, welche getrocknet von grüngelber Farbe sind. Am wertvollsten sind die persischen Kreuzbeeren. Die Beeren dürfen weder gleich nach dem Einsammeln, noch länger als nach einem Jahre verwendet werden, weil in beiden Fällen der Farbstoff wenig ausgiebig ist. Die wäßrige Abkochung der Gelbbeeren hat eine grünlichbraune Farbe, welche sich durch Alkalien in Orange verwandelt. Sie liefert ein schönes und auch ziemlich widerstandsfähiges Gelb, welches in der Papierfabrikation, namentlich aber zur Herstellung des Schüttgelb (s. unten) Verwendung findet. Gelbbeerenextrakt wird vielfach im

Kattundruck zur Herstellung des Applikationsgelb, Dampforange, Grün und Olive gebraucht.

Schwarze Gelbbeeren nimmt man nicht gern, weil diese Färbung beweist, daß die Beeren feucht lagerten oder in schon reifem Zustande gesammelt wurden. Man bestimmt den Wert der Gelbbeeren durch Probefärben auf die bei Gelbholz angegebene Weise.

Orlean. Ein gegenwärtig fast nur noch zum Färben der Butter und von Firnissen verwendeter, aus der Frucht von Bixa Orellana gewonnener Farbstoff. Er findet sich im Handel in Form eines knetbaren, außen bräunlichroten, innen roten Teiges von nicht angenehmem Geruch, welcher viele Verunreinigungen, wie Blätter, Stärke, Holzstückchen, Gummi, Ziegelmehl, Colcothar, Bolus enthalten kann.

Alle Prüfungen von Orlean müssen wegen seines sehr variierenden Wassergehaltes mit bei 100° getrockneten Proben vorgenommen werden. Zur Aschenbestimmung äschert man 5 g getrockneten Orlean ein. Gute Orleansorten enthalten 8—13 Proz. Asche. Ein Aschengehalt über 15 Proz. weist entschieden auf Verfälschung mit Mineralstoffen, die übrigens auch schon beim Zerreiben des Orleans mit Wasser leicht zu erkennen sind.

Die vergleichenden Färbeversuche mit Orlean führt man, wie folgt, zweckmäßig aus. (Mierzinski, „Die Erd-, Mineral- und Lackfarben“ 1881, 344.) Man nimmt zu einem Bad

	für Baumwolle	für Seide
bei 100° getrockneten und gepulverten Orlean	5 g	0,5 g
Weinstein	10 -	1,0 -
destilliertes Wasser	200 -	200 -

erhitzt bis zum Kochen und taucht hierauf in die Bäder einen Strang, enthaltend 12 g Baumwolle und 2 g weißer Seide. Man kocht 15 Minuten lang, entfernt vom Feuer und zieht nach einer Stunde die Strähne aus den Bädern heraus, ringt sie aus, wäscht in einer großen Menge Wasser und läßt im Schatten trocknen. Man vergleicht die Tiefe der Nuance der einzelnen Proben. Jene Orleansorte ist die bessere, welche dem als Typus angenommenen Orlean am nächsten steht.

Im Orlean finden sich zwei Farbstoffe: das Bixin und das Orellin. Das erstere wird durch konzentrierte Schwefelsäure tiefblau gefärbt, ohne Beimischung von Grün und Braun. Unreiner oder verdorbener Orlean dagegen gibt eine grünliche oder schwärzliche Färbung.

Schüttgelb. Ist mit Wau oder Gelbbeeren gefärbte Kreide oder tonhaltige Erde, welche im Handel gewöhnlich in kugelförmigen Stücken vorkommt. Man kann statt der Erde auch Bleiweiß, Zinkweiß, Wismutweiß etc. als Grundlage des Schüttgelb wählen.

8. Rote Farben.

Cochenille ist durch künstliche Farbstoffe fast vollständig verdrängt, wird aber zum Färben von Wolle und Seide immer noch etwas gebraucht. Cochenille ist eine Schildlausart, die auf Kaktusblättern lebt, meist in Plantagen gezüchtet wird und sich äußerst rasch vermehrt. Die in den Plantagen gezüchtete Cochenille (Mesteca) ist weit besser als die Wald- oder Feldcochenille (Silvestre). Auch die Art der Behandlung der eingesammelten Insekten ist von größtem Einfluß auf die Qualität. Die beste Qualität erhält man, wenn man die gesammelten Insekten den direkten Sonnenstrahlen aussetzt, wodurch sie bald getötet werden und den geschätzten silbergrauen Glanz erhalten (Mesteca jaspeada). Die dunkelbraune oder schwarzbraune Cochenille (Mesteca negra) wird durch Darren in Öfen auf heißen Platten oder in irdenen Pfannen gewonnen. Tötet man die eingesammelten Insekten durch rasches Eintauchen in heißes Wasser und läßt sie hierauf langsam trocknen, so erhält man die schlechteste (braunrote) Qualität (Mesteca renegrida). Auch die Zeit der Einsammlung beeinflußt sehr die Qualität. Die erste Brut, wo bloß trächtige Weibchen genommen werden, ist am besten; bei der zweiten Einsammlung nimmt man auch junge Insekten und bei der dritten, welche wegen der bevorstehenden Regenzeit meist zeitig und eilig geschehen muß, gelangen neben vielen sehr jungen Insekten viele Unreinigkeiten in die Ernte. Die Cochenille wird in Mexiko, Südamerika, Algier, auf den Kanarischen Inseln und Java gezüchtet. Im Handel finden sich vier Hauptsorten: Vera-Cruz-, Honduras-, Kanarische und Javacochenille.

Eine gute Cochenille besteht nach Mierzinski („Die Erd-, Mineral- und Lackfarben“ 1881, 151) aus 2—$2^1/_2$ mm langen, länglich halbrunden, schwärzlichen oder bläulichdunkelroten, ein silbergraues Ansehen besitzenden, leicht zerreiblichen, bitter und schwach zusammenziehend schmeckenden Insekten, welche auf der flach gewölbten Rückseite parallel laufende Querstreifen zeigen, auf der Bauchseite flach oder konkav sind und gepulvert ein schön dunkelrotes Pulver geben. Zwölf bis fünfzehn Stunden im Wasser gelegen, schwellen sie auf und es lassen sich dann mittels Lupe der Saugrüssel, sowie die an der Bauchseite sitzenden Füße erkennen. Das Wasser nimmt gleichzeitig eine intensiv karmoisinrote Farbe an. Nachgemachte Cochenille zerfällt bei dieser Operation zu einem Brei und es kommt der Klebestoff, womit die künstliche Masse verbunden wurde, zum Vorschein.

Aus der Cochenille werden verschiedene Handelspräparate fabrikmäßig hergestellt:

1. Die Kuchencochenille, d. h. in Kuchenform gestampfte

Cochenille, enthaltend etwa 80 Proz. des Farbstoffes der gewöhnlichen Cochenille.

2. Karminlack (Florentiner, Pariser, Wiener Lack). Eine alkalische Cochenilleabkochung wird mit Alaun oder mit Alaun und Zinnsalz gefällt. Die Karminlacke werden als Wasser- und Ölfarben im Tapetendruck und in der Steindruckerei verwendet.

3. Karmin. Der aus fein gemahlener Cochenille (mit oder ohne Zusatz von Soda) erhaltene wäßrige Auszug wird durch eine schwache Säure oder ein saures Salz gefällt. Details der verschiedenen Verfahren sind Fabrikationsgeheimnis. v. Cochenhausen (Muspratts Chemie, 3. Aufl. III, 247) gibt das Prinzip verschiedener Verfahren an, wovon wir folgendes hier mitteilen: Man läßt 500 g fein zerriebene Cochenille mit dem 30-fachen Gewichte destillierten Wassers $^1/_4$ Stunde lang kochen, fügt 30 g Weinstein hinzu, kocht noch zehn Minuten, versetzt hierauf mit 15 g Alaun und läßt abermals zwei Minuten lang kochen. Die geklärte Flüssigkeit läßt man in flachen Glasgefäßen stehen. Der ausgeschiedene Karmin wird mit Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet.

Wahrscheinlich ist der Karmin keine gewöhnliche Verbindung eines Farbstoffes mit Tonerde, sondern ein Tonerdekalkalbuminat des Karminfarbstoffes.

4. Cochenille ammoniacale. Auf 1 Teil gemahlene Cochenille werden 3 Teile Ammoniak vier Wochen lang bei vollkommenem Luftabschluß einwirken gelassen, hierauf fügt man 0,4 Teile frisch gefälltes Tonerdehydrat hinzu und verdampft in einem kupfernen Kessel bis zum Verschwinden von Ammoniakgeruch. Sie wird in Täfelchen und Teigform verkauft.

Die Cochenille ist wegen ihres hohen Preises sehr häufig Verfälschungen ausgesetzt, namentlich mit Bleistückchen, Bleifeilspänen, Sand u. dergl. Man zerreibt etwa $^1/_2$ g Cochenille in einem Porzellanmörser und schlämmt mit Wasser, wobei die genannten Verunreinigungen leicht entdeckt werden. Oft wird auch der Farbstoff der (nicht zerkleinerten) Cochenille extrahiert, letztere alsdann in eine Lösung von Rotholzextrakt gebracht und der künstlich wieder gefärbten Cochenille durch Schütteln mit Talk oder Bleiweiß das Ansehen der natürlichen, guten (silbergrauen) Cochenille gegeben. Letztere Prozedur nimmt man in derselben Absicht auch häufig mit der schlechtesten Qualität (Mesteca renegrida) (siehe oben) vor. Wird derartige Cochenille zwischen den Händen gerieben, so fällt ein weißes Pulver ab und Schwefelwasserstoff bewirkt eine Schwärzung, falls Bleiweiß angewendet worden ist. Kalkwasser wird die Farbe des wäßrigen Extraktes einer solchen Cochenille nicht verändern, während dieselbe bei echter Cochenille hierdurch in

Violett übergeht. Auch Verfälschung mit gepulverter Orseille und Drachenblut (siehe unten) kommt vor. Ein abnormer Aschengehalt weist auf Verfälschung mit roten Farbstofflacken hin.

E. Donath (Färber-Ztg. 1894/95, 174): Verfälschung des Cochenillekarmins mit den Lacken von Teerfarbstoffen. Diese Zusätze sind durch die unvollständige Löslichkeit des verfälschten Produktes in Ammoniak, sowie durch einen Veraschungsversuch zu entdecken.

Der echte Cochenillekarmin ist in Ammoniak vollständig löslich, die Teerfarbstofflacke aber nicht. Man braucht bloß in einem Porzellantiegel eine kleine Menge echten Karmins und in einem zweiten eine ungefähr gleiche Menge der zu prüfenden Probe vorsichtig zu erhitzen. Der Geruch des sich zersetzenden echten Karmins ist gleich dem, der bei der Zersetzung von Proteinsubstanzen durch Hitze wahrnehmbar ist, während der Geruch der genannten Falsifikate sofort einen gewissen Schluß auf ihre Abstammung gestattet: der Eosinlack zeigt beim Erhitzen einen ganz deutlichen Bromgeruch, der Paöninlack einen solchen nach Phenol, ein aus Biebricher Scharlach bereiteter Barytlack einen ebenfalls charakteristischen, von dem des echten Karmins sofort zu unterscheidenden Geruch.

Bei der völligen Verbrennung bemerkt man bei den gefälschten Proben größeren Rückstand an Asche, deren qualitative Prüfung weitere Anhaltspunkte liefert.

Die *Wertbestimmung der Cochenille* kann erfolgen durch Kolorimetrie, durch Probefärben oder endlich durch volumetrische Ermittelung des Farbstoffgehaltes.

a) Kolorimetrie. Man erschöpft 1 g Cochenille mit 1 l kochendem Wasser, setzt, falls die Lösung einen Strich ins Orangefarbene zeigt, einige Tropfen Alkali zu und prüft in dem Kolorimeter von Houton-Labillardière, von Salleron, von Collardeau oder von Müller, oder man wendet am einfachsten zwei nebeneinander stehende Büretten von gleichen Dimensionen an, von welchen die eine die Normalflüssigkeit, die andere die Versuchsflüssigkeit enthält, und verdünnt die stärker gefärbte, bis die Farbenintensität beider gleich ist.

b) Probefärben. Man kocht nach v. Cochenhausen (Muspratts Chemie, 3. Aufl., III, 251) 1 g gepulverte Cochenille mehrmals mit Wasser aus und verdünnt die vereinigten Lösungen mit Wasser auf 1 l. Für je 1 g des zum Färben verwendeten Wollengarnes verwendet man 100 ccm dieser Lösung, verdünnt dieselbe mit Wasser und setzt 3 Proz. Oxalsäure und 1,5 Proz. Zinnsalz (Prozent des Wollengewichtes) hinzu. In dem so hergestellten Farbbade erwärmt man das vorher gut angefeuchtete Garn nach und nach innerhalb einer halben Stunde bis zum Kochen und setzt das Kochen noch $^1/_2$ Stunde lang fort. Man kann

auch die Wolle vorher mit Zinnsalz und Oxalsäure ansieden, hierauf waschen und in einem neuen Bade mit der gleichen Menge der Cochenilleabkochung ausfärben. Wenn man die zu untersuchende Cochenille mit einer mustergültigen Ware vergleichen will, so stellt man sich von 1 g der letzteren in der angegebenen Weise eine Abkochung her und färbt in 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ccm derselben unter Zusatz von Oxalsäure und Zinnsalz je 1 g Wolle. Mit Hilfe der so hergestellten Skala kann der Wert einer Cochenille im Vergleich zu einer Musterware in Zahlen ausgedrückt werden.

c) Volumetrische Wertbestimmungen. Als beste derselben ist die von Löwenthal (Zsch. f. anal. Ch. 1877, 179)[1]) zu bezeichnen. 5 g ganze Cochenille werden zunächst mit $1^1/_2$ l destilliertem Wasser eine Stunde gekocht, der Extrakt durch ein gewöhnliches Teesieb gegossen und die im Siebe zurückgebliebene Cochenille noch einmal mit 1 l destilliertem Wasser $^3/_4$ Stunden gekocht. Man bringt nach dem Erkalten auf 2 l, entnimmt 100 ccm, verdünnt dieselben auf 1 l, setzt ein bestimmtes Volumen Indigokarminlösung hinzu und titriert mit Chamäleonlösung. In gleicher Weise wird eine gute Vergleichscochenille behandelt und titriert. Hat man beispielsweise für letztere + Indigolösung 25,6 ccm Chamäleon, für die zu prüfende Cochenille + Indigolösung 21,0 ccm Chamäleon, für das angewendete Volumen Indigolösung aber 11,2 ccm Chamäleon gebraucht, so verhalten sich die Farbstoffwerte bei den Cochenillesorten wie 25,6—11,2 zu 21,0—11,2, oder wie 14,2 zu 9,8 oder wie 100 zu 68,05.

Oder man benutzt nach Penny (Journ. pr. Chem. **71**, 119) eine titrierte Lösung von rotem Blutlaugensalz zur Wertbestimmung. 1 g feingepulverte Cochenille wird mit 50 g verdünnter Kalilauge gekocht und nach Zusatz von noch 25 ccm Wasser läßt man tropfenweise eine Lösung von 5 g Ferricyankalium in 1 l Wasser hinzufließen, bis die Lösung statt der purpurroten Farbe eine gelbbraune angenommen hat. Den Wirkungswert des Ferricyankaliums stellt man durch eine Lösung von 1 g mustergültiger Cochenille in verdünnter Kalilauge fest.

Wertbestimmung nach G. F. Merson (Pharm. Journ. **64**, 309). Die Methode beruht auf der titrimetrischen Ermittlung derjenigen Menge einer 1 Proz. wirksames Chlor enthaltenden Lösung von unterchlorigsaurem Natron (oder Calcium), welche nötig ist, um einen schwach ammoniakalischen Auszug der fein gepulverten Cochenille zu entfärben. Etwa 20 ccm der Chlorlösung wären nötig, um 1 g bester Cochenille zu entfärben. Der Farbwert einer solchen Ware wird mit 100 bezeichnet.

---

[1]) Vergl. auch die Löwenthalsche Methode der Gerbstoffbestimmung im Abschnitte „Gerbstoffe".

Zwischen Aschengehalt[1]) und Farbwert bestehen keine direkten Beziehungen. Dunkle Cochenille besitzt in der Regel stärkeres Färbevermögen und geringeren Aschengehalt als die beliebte silbergraue, ist auch im allgemeinen weniger häufig verfälscht. Als Verfälschungsmittel kommen Baryumsulfat, Kalk und erdige Stoffe zur Anwendung.

Karmin kann, wie Cochenille, mit Hilfe der Chlorlösung bewertet werden. Der Aschengehalt schwankt zwischen 4,8 und 8,5 Proz., ist aber ebenfalls von geringerer Bedeutung.

Lac-Dye. Die durch die Stiche der Lackschildlaus veranlaßten harzigen, durch den Farbstoff der Schildlaus gefärbten Ausschwitzungen der Zweige gewisser Feigenbäume Ostindiens bilden den sog. „Stocklack", aus welchem man zunächst durch warmes Auspressen das Harz, sodann durch Ausziehen des Rückstandes mit verdünnter Sodalösung den Farbstoff gewinnt. Seine Lösung wird konzentriert, mit Alaun gefällt und der Niederschlag event. noch mit Ton, Gips, Kreide u. dergl. gemischt.

Das beste Prüfungsmittel des Lac-Dye ist das Probefärben, welches wie bei Cochenille ausgeführt wird.

Lac-Dye in seinen besseren Sorten ähnelt sehr den schlechteren Sorten Persio. Zur Unterscheidung beider erwärmt man eine kleine Probe mit Spiritus. Persio gibt eine schön kirschrote Lösung, während sich von Lac-Dye nur das Harz zu einer alkoholischen, Schellackflüssigkeit ähnlichen Lösung löst. Von dem Farbstoff der Cochenille unterscheidet sich Lac-Dye hauptsächlich nur durch seine geringe Auflöslichkeit in Wasser, während die mit beiden erzeugten Lacke fast identisches Verhalten zeigen.

Rotholz. (Brasilienholz.) Findet sich in mehreren Varietäten (Brasilien-, St. Martha-, Nicaragua-, Japan-, Lima-, Brasiliet-, Kalifornien-, Kolumbia-Holz) in Brasilien, Zentralamerika, auf Jamaika und den Antillen, Ostindien, Japan etc. und in Form von derben Stücken, geraspelt oder als Pulver oder endlich als flüssiges oder festes Extrakt (wozu namentlich Lima- und St. Marthaholz verwendet werden) im Handel. Das schmutzig rotbraune bis blauschwarze Holz ist geruchlos, schmeckt süßlich und färbt beim Kauen den Speichel rot. Gemahlenes Rotholz erteilt — zum Unterschied von Blauholz — kaltem Wasser nach etwa einer Viertelstunde eine lebhafte Färbung. Die mit Rotholz erzeugten Farben sind schön, aber keineswegs dauerhaft. Rotholzpulver, ein Jahr lang dem Licht ausgesetzt, enthält keinen Farbstoff

[1]) Der Aschengehalt unverfälschter Cochenille, der bei der Handelsware zwischen 2,4 und 43,6 Proz. gefunden wurde, darf nach Merson 4 Proz. nicht überschreiten. Im übrigen ist derselbe von untergeordneter Bedeutung.

mehr. Dagegen wird eine im Dunkeln und Kühlen aufbewahrte Rotholzabkochung (unter Gärung, Desoxydation einiger hinderlicher Stoffe und Abscheidung von Gerbstoff) mit der Zeit viel besser. Gut ist es auch, während der Abkochung etwas abgerahmte Milch zuzusetzen. Vorherige Gärung des feuchten Farbholzpulvers (auf 100 kg Wasser etwa $^1/_2$ kg Gelatine gelöst und mit der Lösung das Rotholz einige Tage befeuchtet) bewirkt eine leichtere und bessere Extraktion des Farbstoffes.

Der farbstoffbildende Körper des Rotholzes ist das Brasilin, welches durch Oxydation in alkalischer Lösung an der Luft in Brasileïn übergeht.

Das Brasilin fixiert sich auf der Faser nur in Form eines (meist Tonerde-) Lackes. Es findet fast nur noch zur Nuancierung anderer Farben auf Baumwolle und zur Herstellung von Holzbraun auf Wolle Anwendung. Die mit Rotholz erzeugten Farben sind sehr wenig beständig. Man kann bei der Wertprüfung von Rotholz oder seinem Extrakte folgende Bestimmungen vornehmen:

1. Wasser- und Aschenbestimmung mit 5 g Extrakt, resp. 10 g Spänen.

2. Kolorimetrische Prüfung (namentlich des Extraktes). Man wendet das einfache Verfahren von Trimble (Journ. Soc. of Dyers and Colorists 1885, 92 durch Chem.-Ztg. Rep.) an. Auf Grund der vorhergegangenen Wasserbestimmung des Extraktes löst man von demselben so viel auf, daß 1 Liter der Lösung gerade 1 g trockenes Extrakt enthält. Andererseits löst man 2 g reines umkrystallisiertes Kupfersulfat zu 1 Liter. Man versetzt nun 1 ccm einer Extraktlösung (von obiger Konzentration und bereitet aus bestem käuflichen Extrakte oder reinem Hämatoxylin) mit 10 ccm Wasser und 1 ccm der Kupfervitriollösung, erhitzt schnell zum Sieden und verdünnt die in einen graduierten Zylinder gegossene Flüssigkeit mit destilliertem Wasser auf 100 ccm. Das zu prüfende Extrakt wird genau in derselben Weise behandelt und seine gefärbte Lösung in einem gleichen graduierten Zylinder so lange mit Wasser verdünnt, bis beide Flüssigkeiten, von oben betrachtet, genau gleiche Färbung haben. Die Typenflüssigkeit muß wegen der raschen Veränderlichkeit der Färbung alle 10—15 Minuten erneuert werden.

3. Das Probefärben (v. Cochenhausen, Muspratts Chemie, 3. Aufl., III., 211) nimmt man mit auf 1 Liter verdünnten Abkochungen von 5 g Extrakt oder 20 g Holz vor. Soll zur Probefärbung Wolle verwendet werden, so siedet man dieselbe mit 3 Proz. Kaliumbichromat, jedoch ohne Zusatz von Schwefelsäure an und färbt je 1 g Wolle mit 10 ccm der Farbstofflösung aus. Baumwolle wird vor dem Ausfärben

in eine Lösung von essigsaurem Aluminium (5° Bé.) gelegt, ausgedrückt und einige Zeit in feuchter, warmer Luft aufgehängt oder zuerst mit einer Lösung von 3 Proz. Gerbsäure und hierauf, ohne zu spülen, in Lösungen von essigsaurem Aluminium oder Zinnsalz oder einer Mischung beider (5° Bé.) gelegt und alsdann gewaschen. Zum Ausfärben verwendet man 20 ccm der Farbstofflösung für je 1 g Baumwolle.

„Purpurlackrot hell", „mittel" und „dunkel" sind hellpurpurfarbene oder dunkler purpurrot gefärbte Lackfarben, die durch Fällen einer mit Alaun versetzten wäßrigen Rotholzextraktlösung mit Soda erhalten werden (Dingler Journ. 1898, 79, Bd. 308, S. 155). Ähnlich dargestellt ist „Purpurhellrot", eine hellpurpurrote Farbe, bei deren Gewinnung der Rotholzextraktlösung noch etwas Fuchsin zugesetzt wurde.

Krapp. Der Krapp ist die Wurzel einer perennierenden Pflanze, Rubia, die im mittleren Asien und südlichen Europa einheimisch ist. Das Handelsprodukt wird durch Mahlen der Wurzeln gewonnen und stellt ein gelbbraunes oder bräunlichrotes Pulver dar; nur selten wurden die unzerkleinerten Wurzeln (Alizarin) in den Handel gebracht.

An verfälschenden Zusätzen sind gefunden worden: Ziegelmehl, Sand, Ton, Ocker, gewisse Farbhölzer (Rotholz, Sandelholz u. s. w.), gerbstoffhaltige Materialien u. a. m.

Die Prüfung des Krapp, sowie diejenige der Krappräparate (Garancin) geschieht durch Probefärben.

Safflor. Die getrockneten Blumenblätter der namentlich in Ägypten in guter Qualität wachsenden Färberdistel, welche einen in Wasser löslichen gelben und einen unlöslichen roten Farbstoff (das Carthamin) enthalten. Zur Darstellung des letzteren zieht man eine größere Menge Safflor so lange mit kaltem Wasser aus, bis dasselbe kaum mehr gelb gefärbt wird. Die stark abgepreßte Masse wird einige Stunden mit einer 0,15-proz. Lösung von Soda maceriert, wieder abgepreßt, die Flüssigkeit klar durch Leinwand filtriert, das Carthamin durch Essigsäure ausgefällt und durch nochmaliges Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt. Das Carthamin findet sich im Handel unter dem Namen Safflorrot in fester Form, als Safflorextrakt oder Safflorkarmin in flüssiger Form.

Die Güte des Safflors erkennt man an der feurigroten Farbe. Mattfarbiger Safflor wurde spät geerntet oder schlecht getrocknet. Guter Safflor soll keine Stückchen von Holz, Blätter, Sand, schwarze Blüten enthalten.

Mit gepulvertem Kalk gemengt wird das Carthamin als rote Schminke angewendet. Safflor ist in der Seiden- und Baumwollfärberei durch künstliche Farbstoffe wie Safranin, Eosin, Rhodamin S fast gänz-

lich verdrängt worden. Zusatz von etwas Orlean erhöht das Feuer der Farbe. Zu sehr dunklen Nuancen setzt man $^1/_3$ Orseille.

Drachenblut wird gewonnen durch Auskochen des roten harzigen Saftes mehrerer Kalmusarten. Das beste kommt in kugelförmigen, dunkelbraunen Stücken vor, welche zerrieben ein schönes hochrotes Pulver geben. Beim Erhitzen riecht es nach Benzoësäure, welche es in kleiner Menge enthält. Es löst sich sehr leicht in Weingeist und Ölen mit roter, in Alkalien mit mehr violetter Farbe. Wird wegen seiner tiefblutroten Farbe häufig zu Firnissen u. dergl. verwendet.

Katechu (Cachou, braunes Katechu etc.) wird durch Auskochen des Holzes der Acacia catechu, des Holzes und der Frucht der Betel oder Arecanuß mit Wasser und Eindampfen der erhaltenen Lösung bis zur Sirupkonsistenz erhalten.

Hauptsorten: Bombay-, Bengal- und Pegu-Katechu. Sie stellen große, unregelmäßige, hell- bis dunkelbraun gefärbte Blöcke dar, die sich in heißem Wasser mit dunkelbrauner Farbe lösen und einen herben und bitteren Geschmack besitzen.

Gambir (gelbes Katechu, Würfel-Katechu) wird durch Auskochen der Blätter von Uncaria gambir gewonnen und bildet undurchsichtige, bräunlichgelbe Würfel von 3—4 cm Seitenlänge oder Blöcke, die in kaltem Wasser wenig, beinahe vollständig in heißem Wasser löslich sind.

Katechu und Gambir enthalten wechselnde Mengen an Katechin, Katechugerbsäure und eines braunen Körpers, der durch Oxydation der ersteren bei der Fabrikation entsteht. Sie besitzen zusammenziehenden, süßlichen Geschmack.

Gambir enthält hauptsächlich Katechin.

Präpariertes Katechu wird durch Erhitzen von braunem oder gelbem Katechu mit Kaliumbichromat oder von Aluminiumsulfat oder Kupfervitriol hergestellt.

Katechu und Gambir werden in großen Mengen in der Baumwollfärberei und -druckerei und zum Färben (Beschweren) von Seide gebraucht.

Die verschiedenen Sorten zeigen in Farbstärke und Nuance bedeutende Abweichungen. Oft sollen sich Zusätze von Mineralfarbstoffen (Sand, Kochsalz) und Stärke, Dextrin, getrocknetes Blut vorfinden.

Mineralische Beimengungen werden durch Veraschung ermittelt. Gute Sorten sollen nicht über 3—4 Proz. Asche enthalten. Der Wassergehalt variiert zwischen 15—25 Proz.

Eine zuverlässige Beurteilung gestattet einzig die vergleichende Probefärbung, bezw. Beschwerungsversuche. (S. auch v. Cochenhausen, Zsch. f. angew. Chem. 1904, 876.)

Kino (Kinogummi) ist der eingedickte Saft von Pterocarpus marsupium und stellt kleine, glänzende, braun- oder schwarzrote Stücke dar und gleicht dem Katechu.

Kastanien-Extrakt kommt in glänzend schwarzen Stücken oder als brauner Sirup in den Handel und wird aus dem Holz der Roßkastanie gewonnen. Er dient namentlich in der Seidenfärberei zum Schwarzfärben.

Bezüglich Prüfung gilt das oben für Katechu Gesagte. (S. übrigens auch Abschnitt „Gerbstoffe", dieser Band, S. 698 ff.).

Prüfung der Gespinstfasern und der Appreturmittel[1]).

Von

Prof. Dr. R. Gnehm in Zürich.

I. Die bei der Prüfung der Gespinstfasern angewendeten wichtigeren Reagentien und Operationen.

Bei allen chemischen Reaktionen ist aufs genaueste die angegebene Konzentration etc. der Reagentien innezuhalten, da man sonst durchaus unsichere Resultate erhalten wird.

1. Jodlösung und Schwefelsäure-Mischung. *α*) Die Jodlösung wird bereitet durch Auflösen von 1 g Jodkalium in 100 g destilliertem Wasser und Zusatz von Jod bis zur Sättigung, d. h. bis Jod ungelöst am Boden des Gefäßes sich abscheidet. Man beläßt diesen ungelösten Überschuß an Jod in der Flüssigkeit, um dieselbe stets gesättigt zu erhalten. Indessen muß die Jodlösung nach einiger Zeit trotzdem erneuert werden. Hartwich empfiehlt eine Lösung aus 3 KJ, 1 J, 60 H_2O. *β*) Die Schwefelsäure-Mischung. Zu einer Mischung von 2 Volumen reinstem Glyzerin und 1 Volum destilliertem Wasser setzt man langsam und vorsichtig unter steter Abkühlung 3 Volumen konzentrierter Schwefelsäure. Um diese Mischung stets in der richtigen

[1]) Ausführliches über dieses Kapitel ist zu finden in: H. Schacht: „Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe durch das Mikroskop und durch chemische Reagentien". — v. Höhnel: „Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe". — Dr. J. Herzfeld: „Die technische Prüfung der Garne und Gewebe", 1896. — Siehe auch B. S. Summers: „Microscopical Identification of some useful fibres" (Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, 989). — Dr. I. Wiesner: „Die Rohstoffe des Pflanzenreichs etc.", II. Aufl., 1900. — Hagers Handbuch der prakt. Pharmazie von Fischer und Hartwich, II. Aufl., 1900. — Dr. Carl Süvern: „Die künstliche Seide etc.". Berlin, Julius Springer, 1900. — Chemische Untersuchung von Textilmaterialien von M. M. Jameson (Textile Color. 1902, 289; Zsch. f. F.- u. Textil-Chem. 1903, 85). — Zetzsche: Faserstoffe. 1905, 2. Aufl. H. F. Adolf Thalwitzer, Kötzschenbroda und Leipzig.

Konzentration zu erhalten, setzt man ihr zeitweise etwas konzentrierte Schwefelsäure zu.

Beide genannte Reagentien werden stets zusammen angewendet, und zwar zur Prüfung auf Zellulose (Pflanzenfasern) und verholzte Fasern. Die zu prüfende Faser oder ihre Querschnitte (siehe Nr. 7 werden auf dem Objektträger mit einigen Tropfen der Jodlösung versetzt. Nachdem man letztere einige Zeit hat einwirken lassen, wird der von der Faser nicht aufgenommene Überschuß derselben mit etwas Fließpapier sorgfältig weggenommen, worauf man 1—2 Tropfen der Schwefelsäuremischung hinzusetzt. Bei Vorhandensein reiner Zellulose tritt (ohne Quellung) eine rein blaue Färbung ein, während verholzte Fasern gelb gefärbt werden.

Diese beiden Reagentien werden nach von Höhnel sehr leicht auf ihre Wirksamkeit geprüft, indem man einige Flachsfasern auf die eben angegebene Art mit ihnen behandelt. Dieselben dürfen nach Zusatz der Schwefelsäure nicht quellen (also keine Formveränderung erleiden und müssen rein blau erscheinen. Wenn die Flachsfaser anquillt, so ist die Schwefelsäure zu konzentriert; wenn die blaue Farbe nicht sofort auftritt (oder mehr violett oder rosa erscheint), so ist die Schwefelsäure zu sehr verdünnt. Im ersteren Falle muß man etwas Glyzerin, im letzteren etwas konzentrierte Schwefelsäure zusetzen.

2. Chlorzinkjod kann statt der Jodlösung und Schwefelsäuremischung zu demselben Zwecke gebraucht werden. Es färbt Zellulose rötlich- bis blauviolett und wird hergestellt, indem man zu einer Lösung von Jod in Jodkalium eine konzentrierte Lösung von Chlorzink setzt. Die Flüssigkeit muß nach Hartwich 8 Tl. Jodkalium, 25 Tl. Chlorzink, 8,5 Tl. Wasser und Jod bis zur Sättigung enthalten, wenn sie sicher wirksam sein soll.

3. Reagentien auf verholzte Fasern sind die allbekannten, wie wäßrige Lösung von Indol und hierauf Salzsäure (Rotfärbung), schwefelsaures oder salzsaures Anilin und (zwar nicht notwendiger, aber sehr zweckmäßiger) nachträglicher Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure (goldgelbe Färbung), Phloroglucin (in 10-proz. alkoholischer Lösung und konz. Salzsäure (rote Färbung), salzsaures Naphthylamin (Orangefärbung). Beachtenswert ist, daß Querschnitte von Jute (mit den meisten dieser sub 3 genannten Reagentien) die zu erwartende Farbenreaktion nicht geben, während sie durch die sub 1 erwähnte Behandlung mit Jod und Schwefelsäure schön gelb werden.

[Nach Beobachtungen von Prof. Hartwich (Privatmitteilung) gibt Jute die Ligninreaktion mit Phloroglucin und Salzsäure (rot) und wird mit Chlorzinkjod violett. Es gibt übrigens Jute, der das Lignin künstlich entzogen ist.]

Zum Nachweis von Lignin benützt E. Nickel (Chem.-Ztg. 1893, 1209 und 1243) Hydrazinsulfat und Phenylhydrazinchlorhydrat. Eine kalte Lösung von Hydrazinsulfat bringt auf Holz im Laufe einiger Minuten ein deutliches Hellgelb hervor. Läßt man, nachdem sich die gelbe Farbe deutlich entwickelt hat, Salzsäure von etwa 20 Proz. einwirken, so geht das Gelb in ein Orange über, dessen Stärke allmählich zunimmt.

Mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin nimmt Holz eine leichte gelbe Färbung an, die durch Hinzufügen von verdünnter Salzsäure (etwa von 15 Proz.) sich verstärkt. Überläßt man dann die Holzprobe sich selbst, so tritt im Laufe einer Stunde, oder bei manchen Holzsorten erst viel später, eine deutliche Umwandlung des Gelb in ein ziemlich reines Grün ein.

4. Kupferoxydammoniak. Soll dasselbe die bekannten chemischen Reaktionen geben, so muß es genau nach bestimmten Vorschriften bereitet sein (vergl. von Höhnel, l. c. S. 23 und 27). Eine Lösung von Kupfervitriol wird mit Ammoniak versetzt. Der entstehende bläuliche Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und dann durch Pressen zwischen Fließpapier von der überschüssigen Flüssigkeit möglichst befreit. Hierauf wird derselbe noch feucht in möglichst wenig konzentriertem Ammoniak aufgelöst; oder man fällt Kupfersulfatlösung mit Natronlauge, wäscht den Niederschlag gut aus und löst in 20-proz. Ammoniakflüssigkeit[1]). Die entstehende, heftig nach Ammoniak riechende dunkelblaue Flüssigkeit wird in einem besonders gut schließenden Fläschchen im Dunkeln aufbewahrt. Kupferoxydammoniak zersetzt sich im Lichte und durch Entweichen des Ammoniaks. Wenn es richtig dargestellt ist, so löst es trockene Baumwolle sofort auf. Fasern, die aus reiner Zellulose bestehen, oder welche vorher durch Behandlung mit Salpetersäure von dem Holzstoffe befreit sind, sowie schwach verholzte Fasern (z. B. Hanf) quellen in gutem Kupferoxydammoniak stark auf oder lösen sich darin. Stark verholzte Fasern quellen wenig oder gar nicht.

5. Ammoniakalische Nickellösung. Eine Lösung von 25 g krystallisiertem Nickelsulfat in 500 ccm Wasser wird mit Natronlauge versetzt. Das ausgefallene Nickeloxydulhydrat wird gut gewaschen und in 125 ccm konzentriertem Ammoniak und 125 ccm Wasser gelöst.

---

[1]) Das frisch bereitete Reagens ist so stark, daß es momentan löst; man kann deshalb Quellungserscheinungen unter dem Mikroskop nicht beobachten. Unter solchen Umständen legt man die Fasern am besten in Wasser ein, saugt das überschüssige Wasser ab und läßt das Reagens vom Rande zutreten (Hartwich).

Diese Flüssigkeit löst Seide sofort auf; Leinen und Baumwolle verlieren beim Behandeln mit dem Reagens nur 0,45 Proz. und reine Wolle nur 0,33 Proz. an Gewicht.

6. Die Trennung von Faserbündeln in ihre Elemente ist nötig, wenn man die einzelne Faser untersuchen will, und geschieht durch Kochen mit dem Schulzeschen Gemische.

Zu diesem Zwecke verfährt man nach Hartwich am besten folgendermaßen. Man gibt die Fasern in ein Reagensglas, versetzt mit einigen Kubikzentimetern Salpetersäure und mit einer Messerspitze Kaliumchlorat, erhitzt bis zum beginnenden Kochen und stellt beiseite, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Dann wäscht man mit Wasser aus und zerzupft die Fasern auf dem Objektträger. Man darf nicht zu lange kochen, weil manche Faserbündel sich dann schon im Reagensglas völlig in die einzelnen Fasern trennen.

Nach der Methode von Vétillard wird die betreffende Faser eine halbe Stunde in einer 10-proz. Sodalösung gekocht, nach dem Kochen gut mit Wasser ausgewaschen und zwischen den Fingern zerrieben, wodurch die Trennung vervollständigt wird. (Die Methode verlangt oft ein tagelanges Kochen, ist aber zuweilen nicht zu umgehen, wenn die Fasern den Holzstoff bewahren sollen.)

7. Die Herstellung von dünnen Querschnitten geschieht nach von Höhnel (l. c. S. 23) in der Weise, daß man ein aus möglichst parallel gelegten Fasern bestehendes kleines Bündel mit einer dicken, etwas Glyzerin enthaltenden Gummilösung durchtränkt und bestreicht und dann gut trocknen läßt. Es darf die Gummilösung weder zu viel noch zu wenig Glyzerin enthalten. Im ersteren Falle wird das durchtränkte Faserbündel nicht hart, im letzteren wird es spröde beim Trocknen und zerbricht beim Versuche, Querschnitte daraus zu erzeugen. (Die Einbettungsmasse wird nach Hartwich folgendermaßen dargestellt: 70 g Gummi arabic. werden in gleichviel Wasser langsam gelöst; 4 g Hausenblase läßt man in 16 g warmem Wasser quellen und drückt durch Musselin. 10 g dieser Lösung werden der Gummilösung zugefügt, das Ganze im Wasserbade erwärmt und mit 12 g Glyzerin gemischt.) Das getrocknete Bündel wird zwischen zwei Korke gelegt, fest eingeklebt und gebunden. Nun kann man mit einem scharfen Rasiermesser beliebig dünne Querschnitte erzeugen, welche möglichst senkrecht zur Achse der Faser herausgeschnitten sein sollen. Beim Schneiden der Fasern soll man nicht trachten, Querschnitte durch das ganze Bündel zu erhalten, sondern kleine, möglichst dünne Stücke abzuschneiden. Die erhaltenen Schnitte bringt man in einen ganz kleinen Tropfen Wasser auf dem Objektträger, weil in einem großen Tropfen die Querschnitte sich zu sehr zerstreuen und dann schwer aufzufinden sind.

II. Chemische Prüfung der Gespinstfasern.

Das Verhalten der Fasern gegen Reagentien ist aus folgenden Tabellen ersichtlich (Herzfeld, Die techn. Prüfung der Garne etc., 1896):

I. Charakteristische Färbungen durch Farbstoffe.

	Wolle	Seide	Flachs	Baumwolle
Krapptinktur	färbt nicht	färbt nicht	orange	gelb
Cochenilletinktur	scharlachrot	scharlachrot	violett	hellrot
	wenig entfärbt in Chlorkalklösung		entfärbt sich langsam	entfärbt sich schnell
			durch Chlorkalklösung	
Fuchsinlösung (nach Liebermann[1]))	rot	rot	ungefärbt	ungefärbt
Saure Teerfarbstoffe	färben	färben	farblos	farblos
Mikadofarbstoffe	—	—	färben	färben

II. Einwirkung verschiedener Salzlösungen.

	Wolle	Seide	Flachs u. Baumwolle
Chlorzink[2])	löst teilweise auf	löst auf	Faser ungelöst violette Färbung
Zinnchlorid	unverändert	unverändert	schwarz gefärbt
Silbernitrat	violett bis braunschwarz	keine Färbung	keine Einwirkung
Quecksilbernitrat (Millons Reagens)	ziegelrot bis braun	id.	id.
Kupfer- oder Eisensulfat	schwarz	id.	id.
Natriumplumbat (Lösung von Blei in Ätzalkali)	schwarze Fällung	keine Fällung	—
Kupferoxydammoniak	nur Aufquellen	keine Veränderung	Aufquellen, teilweise Lösung unter Blaufärbung
Nickeloxydammoniak	nicht aufgelöst	löst auf	nicht aufgelöst

[1]) Zur Darstellung derselben versetzt man eine wäßrige, gesättigte Fuchsinlösung tropfenweise so lange mit Natronlauge, bis Entfärbung eintritt.

[2]) Konzentrierte Lösung von 1,7 spez. Gew.

III. Einwirkungen von alkalischen Flüssigkeiten etc.

	Wolle	Seide	Flachs	Baumwolle	Hanf	Jute
Kalilauge	löst auf	löst auf	Aufquellen, Faser wird braun u. gelb, später bleicher	Aufquellen, Faser nur schwach gelb	Faser färbt sich braun	
Natronlauge	id.	löst langsam auf u. rötet leicht	braungelb	schwach gelb	bräunlich	
Ammoniak	—	—	—	—	ungerösteter: orangegelb gerösteter: schwach violett	—

	Wolle	Seide	Flachs	Baumwolle	Hanf	Jute
Zur alkalischen Lösung der Faser ein Zusatz von:						
a) Nitroprussidnatrium	violett	keine Färbung	—	—	—	—
b) Bleizuckerlösung	schwärzt sich	—	—	—	—	—
c) Kupfersulfat	violett, später braun	violett	—	—	—	—

Holzstoffnachweis (Lignin) in Hanf, Jute, etc.: mit Anilinsulfat (Gelbfärbung), mit Indol und Schwefelsäure (Rosafärbung), mit salzs. Naphthylamin (Orangefärbung).

IV. Einwirkung von Säuren etc.

	Wolle	Seide	Flachs	Baumwolle	Hanf	Jute
Schwefelsäure	erst in der Hitze gelöst	in heißer Säure schnell löslich	kalt und konzentriert schnell aufgelöst	rasch gelöst	langsam gelöst	langsam gelöst
Salpetersäure	färbt gelb und löst langsam	färbt gelb und löst schnell	nicht gefärbt und löst	nicht gefärbt	gelblich	—
Chlorwasser	wird spröde u. gelb	wird gelber	bleicht	bleicht	gelbbraun	auf Zusatz von Ammoniak violett
Jodlösung	—	—	gelblichbraun bis gelblich	gelb	—	hellbraun
Pikrinsäure	gelb	gelb	—	—	—	—
Jod- und Schwefelsäure (Zellulosereaktion)	—	—	Aufquellen u. Blaufärbung	Aufquellen u. Blaufärbung	langsames Aufquellen, grünliche Färbung	langsames Aufquellen, gelbe bis braune Färbung
Thymol und Schwefelsäure (Zellulosereaktion)	—	—	rotviolett	rotviolett	—	—
Zucker und Schwefelsäure (Furfurolreaktion)	rosenrot	rosenrot	—	—	—	—

A. Unterscheidung der tierischen von der vegetabilischen Faser. 1. Die Methode von Molisch (Dingl. **261**, 135). Ungefähr 0,01 g der vorher (zur Entfernung von Appreturmasse etc.) gut ausgekochten und mit viel Wasser abgespülten Faserprobe wird in einem Probierglas mit etwa 1 ccm Wasser, sodann 2 Tropfen einer alkoholischen, 15—20-proz. α-Naphthollösung versetzt und schließlich konzentrierte Schwefelsäure (beiläufig so viel, als Flüssigkeit vorhanden ist) hinzugefügt. Liegt eine Pflanzenfaser vor, so nimmt die ganze Flüssigkeit beim Schütteln sofort eine tiefviolette Färbung an, wobei sich die Faser auflöst. Ist hingegen die Faser tierischer Abkunft, so wird die Flüssigkeit nur mehr oder minder gelblich- bis rötlichbraun.

Bei Anwendung von Thymol tritt anstatt der Violettfärbung eine schöne zinnober- oder karminrote Farbe auf, die letztere besonders dann, wenn man mit Wasser verdünnt.

Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Faserprobe kann man auch entscheiden, ob ein Gewebe nur aus pflanzlichen oder nur aus tierischen Gespinstfasern, oder aus einem Gemenge der beiden oder aus Seide besteht:

Das Gewebe gibt die α-Naphtholprobe nicht oder nur schwach und vorübergehend (letzteres zuweilen bei Seide) No. 1.

Das Gewebe gibt die Reaktion prachtvoll No. 2.

1. Das Gewebe löst sich hierbei sogleich vollständig auf: Seide.
   - - - - - - nicht auf: Tierische Wolle.
   - - - - - - teilweise: - - und Seide.
2. Das Gewebe löst sich hierbei sogleich auf: Reine Pflanzenfaser oder mit Seide gemengt;
   - - - - - teilweise auf: Pflanzenfaser und Wolle, möglicherweise auch noch Seide.

Es ist für die Reaktion gleichgültig, ob die zu prüfenden Fasern gefärbt sind oder nicht. Die Farbstoffe verdecken weder die Reaktion noch verhindern sie dieselbe.

2. Das Verhalten gegen eine ca. 8-proz. Lösung von Ätznatron oder Ätzkali (entsprechend 6—7° Bé. oder einem spez. Gew. von 1,04 bis 1,05) ist ebenfalls eine recht zuverlässige Probe. Beim Kochen in einer solchen Lösung werden die Tierfasern gelöst, während die Pflanzenfasern nicht stark angegriffen werden.

3. Die Rosanilin-Probe (Bolley-Stahlschmidts Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl., II, S. 857). Diese dient hauptsächlich zur Unterscheidung von Wolle und Baumwolle. Man stellt sich zunächst eine farblose Rosanilinlösung her, indem man Fuchsin in kochendem Wasser löst und während des Kochens tropfenweise Natronhydrat oder Ammoniak bis zur Entfärbung zusetzt. Die filtrierte Lösung, aus welcher sich beim Erkalten Krystallflitter von Rosanilin absetzen, hält sich in einem verschlossenen Fläschchen beliebig lange. Taucht man in diese Flüssigkeit, am besten in der Wärme und selbst bei Siedehitze, bei Anwendung von Ammoniak, einige Sekunden lang ein Gewebe von Wolle und Baumwolle, so bleibt es oft ganz farblos. Spült man nun die Probe in kaltem Wasser gut aus, so färbt sich die Wolle rot, sobald das Alkali ausgewaschen ist, während die Baumwolle nicht die mindeste Färbung annimmt. (Seide verhält sich wie Wolle; Leinwand und andere vegetabilische Fasern verhalten sich der Baumwolle gleich.)

4. Verhalten gegen kochende Salpetersäure. Vegetabilische Fasern (insbesondere Baumwolle, Flachs und Hanf) bleiben hierbei weiß, während die Wolle und in etwas schwächerem Grade die Seide sich gelb färbt.

5. Verhalten gegen ein Nitrierungsgemisch. Man taucht nach Peltier die zu prüfenden Stoffe etwa $^1/_4$ Stunde lang in ein Gemisch gleicher Volumina konzentrierter Salpetersäure und englischer Schwefelsäure und wäscht sie dann mit viel Wasser. Hierbei wird Seide (und ebenso Ziegenhaar) ganz gelöst, Wolle gelb oder gelbbraun gefärbt, während weder Farbe noch Struktur der Pflanzenfasern sich äußerlich ändert. Getrocknet besitzen sie die Leichtentzündlichkeit der Schießwolle.

6. Verhalten beim Verbrennen. Seide und Wolle verbrennen unter Verbreitung eines eigentümlichen Horngeruches und viel langsamer als vegetabilische Fasern. Feuchtes, über die aufsteigenden Dämpfe tierischer Fasern gehaltenes Kurkumapapier wird gerötet, während brennende Pflanzenfasern brenzlich säuerliche, feuchtes neutrales Lackmuspapier rötende Dämpfe entwickeln. Pflanzenfasern geben hierbei eine Kohle von der Form des Fadens, nach völliger Verbrennung wenig Asche, Tierfasern eine aufgeblähte, glänzende, schwerer verbrennbare Kohle und nach vollständiger Verbrennung relativ viel Asche.

B. Unterscheidung einzelner Fasern voneinander. 1. Wolle von Seide. a) Man behandelt mit konzentrierter Schwefelsäure, wodurch Seide ziemlich rasch gelöst wird, während die Wolle ungelöst bleibt. Diese Trennung kann zu einer quantitativen gemacht werden, indem man nach genügend langer Einwirkung der Schwefelsäure mit Wasser stark verdünnt, durch ein Tuchfilter (dessen Fäden ziemlich große Intervalle haben) filtriert, auswäscht und die getrocknete Wolle wägt. b) Man verwendet nach Lassaigne eine Lösung von Bleioxyd in Ätznatron (Bleizuckerlösung mit so viel Natron versetzt, daß der anfänglich gebildete weiße Niederschlag sich wieder löst). In diese Lösung getauchte Seide- und Pflanzenfasern bleiben ungefärbt, während Wolle (und Haare) sich braun färbt. c) Man wendet die Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak an, welche Seide löst, Wolle aber ganz unverändert läßt. d) Man löst in Kalilauge und setzt zur Lösung Nitroprussidnatrium, wobei eine violette Färbung entsteht, falls Wolle zugegen war.

2. Baumwolle von Leinenfaser. a) Man wendet die sogenannte Kindtsche Probe an. Weisse Stoffe sollen so vollkommen als möglich von allem Appret befreit werden, was durch Kochen mit destilliertem Wasser und Ausreiben geschieht. Die wiedergetrockneten

Stücke werden, je nach der Stärke des Gewebes, 1—2 Minuten lang in englische Schwefelsäure getaucht, mit Wasser abgespült und zwischen den Fingern etwas gerieben, dann in eine verdünnte Lösung von Salmiakgeist gelegt (zur vollständigen Entfernung etwa noch anhaftender Schwefelsäure) und getrocknet. Die Baumwollfäden werden durch die Säure gallertartig gelöst und durch das Abspülen und Reiben entfernt. Die Leinenfäden zeigen sich unverändert oder nur wenig angegriffen. — Bei diesem Versuche ist auf möglichst vollständiges Entfernen der Appretur großes Gewicht zu legen, da ohne diese Vorsicht die Probe nicht gelingt, auch hängt das Resultat sehr von der Dauer des Eintauchens in die Säure ab. b) Die Baumöl-Probe von Frankenheim und Leykauf. Das gebleichte und vom Appret befreite Zeugstück wird in Baumöl getaucht und das überschüssige Öl durch sanftes Pressen zwischen Fließpapier entfernt. Hierbei nehmen die Leinenfasern ein durchschimmerndes, geöltem Papier ähnliches Ansehen an, während die Baumwollfaser unverändert bleibt; das Gewebe erscheint gestreift. Wird dasselbe auf eine dunkle Unterlage gelegt, so erscheint nunmehr die Leinenfaser dunkel und die Baumwollfaser hell. c) Die Rosolsäure-Probe (Elsner, „Die Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers“ 3. Aufl., S. 267). Leinen, mit alkoholischer Rosolsäurelösung und hierauf mit konzentrierter Sodalauge behandelt, wird rosa gefärbt, während Baumwolle auf diese Weise nicht echt zu färben ist. (Siehe auch: „Die Unterscheidung von Baumwolle und Leinen“ von Dr. Al. Herzog, Sorau, Verlag für Textilindustrie, 1904.) d) H. Behrens' Methylenblau-Probe. Das Gewebe wird in warmer Methylenblaulösung gefärbt und dann in sehr viel Wasser gespült. Durch fortgesetztes Waschen wird sämtlicher Farbstoff von der Baumwolle entfernt, während die Leinenfaser noch deutlich gefärbt erscheint. In einem früheren Stadium zeigt die Baumwolle ein von der Farbe der Flachsfaser verschiedenes Grünblau, was besonders bei Lampenlicht wahrnehmbar ist.

Alois Herzog (Zsch. f. Farb.- u. Text.-Ch. 1905, 11) beschreibt folgende Methode, die sich ganz besonders zur Erkennung von Halbleinen eignen soll:

Von dem zu untersuchenden Gewebe wird ein quadratisches Stückchen (ca. 4 qm), dessen Randfäden entfernt sind, in eine lauwarme alkoholische Lösung von Cyanin während einiger Minuten eingelegt. Nach erfolgter Aufnahme des Farbstoffes wird in Wasser gespült und sodann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Diese bewirkt vollständige Entfärbung der Baumwolle, während die Flachsfaser zu der gleichen Zeit noch eine deutliche Blaufärbung aufweist. Diese Färbung ist auf die an den Flachsfasern sitzenden Epidermisreste

des Leinenstengels, welche den Cyaninfarbstoff begierig festhalten, zurückzuführen. Wird die mit Schwefelsäure behandelte Faser vollständig ausgewaschen und in Ammoniak eingelegt, so erscheint die Flachsfärbung wesentlich verstärkt.

3. Jutefaser von Leinen- und Hanffaser. In der analytischen Praxis wird zuweilen die Frage zu entscheiden sein, ob die Fasern eines leinenen Gewebes aus reinem Hanf, bezw. Flachs bestehen oder ob sie eine Beimischung von Jute enthalten. Die Entdeckung der Jutefaser mit Hilfe ihrer bekannten anatomischen Merkmale (insbesondere der ungleichen Verdickung der einzelnen Bastfasern) ist zwar nicht schwierig, erfordert aber Übung und gespannte Aufmerksamkeit. Dagegen bietet nach W. Lenz (Z. f. anal. Ch. 1890, 133) das verschiedene Verhalten der in Rede stehenden Fasern zum polarisierten Lichte leichter wahrnehmbare Unterschiede. Die Fäden des zu untersuchenden Gewebes werden nach dem F. Schultzeschen Macerationsverfahren mit offizineller Salpetersäure unter Zugabe einer Spur von chlorsaurem Kali erwärmt. Hierauf wäscht man mit Wasser, erwärmt mit kalihaltigem Wasser zur Übersättigung der in den Fasern zurückgebliebenen Säure, gießt die alkalische Lösung ab und schüttelt die rückständigen Fasern kräftig mit reinem Wasser. Die Fasern zerteilen sich nunmehr ganz gleichmäßig in dem Wasser und werden so verteilt auf einen Objektträger gebracht. Man läßt die auf dem Objektträger gleichmäßig verteilte Flüssigkeit bei wagerechter Stellung des ersteren verdunsten, fügt einen Tropfen Glyzerin hinzu, legt ein Deckglas auf und untersucht, nachdem das Glyzerin die Faser vollständig durchdrungen hat. Die so vorbereitete Faser zeigt nun nicht allein die kennzeichnenden Verdickungsverhältnisse der Wandungen sehr schön, sondern eignet sich besonders zur Prüfung im polarisierten Lichte.

Stellt man die Fasern bei gekreuzten Nicols (dunklem Sehfelde) unter dem Mikroskop (Seibert, Objektiv 3, ungefähre Vergrößerung 200) scharf ein, so bemerkt man, daß bei Flachs sowohl wie Hanffaser fast jede Faser ein überaus prächtiges Farbenspiel zeigt. Die Jutefasern dagegen erscheinen mehr einfarbig bläulich oder gelblich, nur wenige Fasern zeigen den Leinenfasern ähnliche, wenn auch weit weniger prächtige Farben. Wesentlich ist jedoch, daß die einzelnen Fasern wirklich völlig getrennt voneinander sind. Liegen dieselben über- oder neben einander, so entstehen an den Berührungsstellen natürlich auch bei Jute lebhaftere Färbungen. Die zur Zellwand der Bastzellen mehr oder minder senkrecht stehenden Bruchlinien derselben, sowie die diesen Bruchlinien bisweilen nicht unähnlichen Reste von anhaftendem Parenchymgewebe treten bei der Untersuchung der Fasern im polarisierten Lichte (insbesondere mit Seiberts System No. 5, Vergrößerung

etwa 600) weit deutlicher hervor, als bei der gewöhnlichen Beleuchtung und bieten dem Kundigen weitere Unterscheidungsmerkmale.

Die Prüfung mit dem Polarisationsmikroskop ist nach **Hartwich** nicht immer zufriedenstellend, weil die Polarisationsfarben je nach der Lage der Faser verschieden sein können. Dagegen erkennt man Jute am leichtesten neben Leinen und Hanf daran, daß sie sich mit Phloroglucin und Salzsäure schön rot färbt, Leinen gar nicht, Hanf höchstens spurenweise.

Pinchon empfiehlt folgenden Gang der Untersuchung eines Gemisches von Fasern:

Untersuchungs-Tabelle für alle Textilfasern.

<table>
<tr><td colspan="10">Auf das Fasergemisch läßt man 10-proz. Kali- oder Natronlauge einwirken:</td></tr>
<tr><td colspan="3">ein Teil löst sich</td><td colspan="4">ein Teil bleibt ungelöst</td><td colspan="3">alles löst sich</td></tr>
<tr><td colspan="10">Man läßt Chlorzinklösung einwirken:</td></tr>
<tr><td>löst alles auf</td><td>löst teilweise</td><td>löst nichts</td><td colspan="4">löst nichts</td><td colspan="2">löst teilweise auf</td><td>löst sich</td></tr>
<tr><td rowspan="6">Die alkal. Lösung wird auf Zusatz v. essigsaurem Blei nicht schwz.: Seide.</td><td rowspan="6">Der löslich. Teil wird durch essigsaures Blei nicht schwz., der unlöslich. schwzt. sich: Seide und Wolle.</td><td rowspan="6">Die Masse schwzt. sich durch essigsaures Blei: Wolle.</td><td colspan="4">Chlorwasser, wie auch Ammoniak färben die Faser:</td><td colspan="2">Ein Teil wird sich durch essigsaures Blei:</td><td rowspan="2">Salpetersäure färbt teilweise gelb, der übrige Teil bleibt weiss: Gemenge von Flachs und Baumwolle.</td></tr>
<tr><td>rotbraun</td><td colspan="3">nicht</td><td>schwärzen</td><td>nicht schwärz.</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Die Faser wird durch rauch. Salpetersäure rot: Neuseel.-flachs.</td><td colspan="3">Alkoholische Fuchsinlösung färbt die Faser</td><td rowspan="4">Kalilauge löst die im Chlorzink unlöslich gebliebenen Fasern teilweise. Die bleibenden Fasern lösen sich in Kupferoxydammoniak: Gemenge von Wolle, Seide, Baumwolle.</td><td rowspan="4">Pikrinsäure färbt teilweise gelb: der übrige Teil bleibt weiss: Seide und Baumwolle.</td></tr>
<tr><td colspan="2">dauernd</td><td>Färbung auswaschbar</td></tr>
<tr><td colspan="2">Kaliauge färbt gelb</td><td rowspan="2">Kalilauge färbt nicht gelb: Baumwolle.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Jod u. Schwefelsäure färben</td></tr>
<tr><td>gelb: Hanf.</td><td>blau: Flachs.</td><td colspan="6"></td></tr>
</table>

4. Quantitative Trennung von Baumwolle und Wolle. Nach der Anleitung des deutschen Bundesrates vom 6. Febr. 1896 wird zur Bestimmung des Baumwollgehaltes in der Wolle folgendermaßen verfahren (Fischer, Jahresb. 1898, 1103). In einem 1 Liter

fassenden Becherglase übergießt man 5 g Garn mit 200 ccm 10-proz. Natronhydratlösung, bringt sodann die Flüssigkeit über einer kleinen Flamme langsam (in ca. 20 Minuten) zum Sieden und erhält dieselbe während weiterer 15 Minuten in einem gelinden Sieden. In dieser Zeit wird die Wolle vollständig aufgelöst. Bei appretierten Wollengarnen hat der Behandlung mit Natronhydrat eine solche mit 3-proz. Salzsäure voranzugehen; hierauf ist die zu untersuchende Probe so lange mit heißem Wasser auszuwaschen, bis empfindliches Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird. Nach der Auflösung der Wolle filtriert man die Flüssigkeit, trocknet bei gelinder Wärme und läßt die hygroskopische Masse vor dem Verwiegen noch einige Zeit an der Luft stehen. [Nach Hunger (Zsch. f. öffentl. Gesundh. 1898, 160) wird Baumwolle von 10-proz. Natronlauge angegriffen, indem sich 4 Proz. Baumwolle auflösen. Sie wird ferner von 3-proz. Salzsäure angegriffen; darin lösen sich ebenfalls ca. 4 Proz. Appreturfreie Mischgarne lassen sich nach der Reichsmethode richtig untersuchen, nur muß man dem Gewicht der extrahierten Baumwolle 4 Proz. zuschlagen. Appretierte Mischgarne lassen sich nach dieser Methode nicht genau untersuchen.]

Zur Bestimmung von Baumwolle in der Wolle wird nach L. Losseau [L. Losseau (Bull. Assoc. 10, 309; Jahresbericht von Fischer 1898, S. 1107). — Siehe auch Kapff, M. Textil 1898, 153 (Jahresber. von Fischer, 1898, 1104] eine Probe von 10—20 g nach dem Trocknen bei 110° zehn Minuten lang mit einer verdünnten 1 oder 2-proz. Natronlauge gekocht. Die Wolle wird hierbei gelöst, während die Baumwolle intakt bleibt. Nach dem Waschen und Trocknen bei 110° entspricht das Gewicht des Rückstandes demjenigen der vorhandenen Baumwolle.

5. Quantitative Trennung von Seide, Wolle und Baumwolle. Hierfür gab Rémont (aus Journ. Pharm. Chim. in Chem.-Ztg. 1881, 972) ein Verfahren an, welches überhaupt zur quantitativen Bestimmung der vier wichtigsten Gespinstfasern dienen kann, jedoch für stark beschwerte, schwarzseidene Stoffe sich nicht verwenden läßt. — Man nimmt 4 Proben zu je 2 g und untersucht davon zunächst drei Teile, den vierten legt man zurück.

Bestimmung der Appretur und Farbe. Man taucht die Proben in ungefähr 200 ccm einer 3-proz. Salzsäure und kocht 15 Minuten. Wenn die Flüssigkeit dann sehr gefärbt ist, dekantiert man und kocht nochmals 15 Minuten mit verdünnter Salzsäure, dann wäscht man mit Wasser aus und trocknet, indem man zur Beschleunigung in Wasser ausdrückt. Die Baumwolle entfärbt sich schnell, weniger leicht Wolle, sehr unvollständig Seide. Helle Anilinfarben kann man bei Seide vernachlässigen, da das Gewicht geringfügig ist, anders bei

dunklen, besonders schwarzen Farben. Anilinschwarz wird für Seide weniger verwendet, dagegen Eisenschwarz (Schwerschwarz — Eisennitratsulfat), womit die Faser bis zu zwei Drittel ihres Gewichtes versetzt werden kann. Dieses Eisenschwarz kann noch vollständig entfernt werden, wenn es nicht ein Viertel vom Gewichte des Fadens übersteigt, aber darüber hinaus ist die Entfärbung nur eine partielle, wovon man sich durch Verbrennung einer ausgewaschenen Probe überzeugen kann.

Trennung der Seide. Einer der ausgekochten Teile wird beiseite gestellt und die beiden anderen in eine kochende Lösung basischen Zinkchlorids vom spez. Gew. 1,600 getaucht. Man stellt dieses Reagens dar, indem man ein Gemenge von 1000 Teilen geschmolzenem Zinkchlorid, 850 Teilen destilliertem Wasser und 40 Teilen Zinkoxyd bis zur Lösung erhitzt. Die beiden Gewebeproben werden ausgewaschen, bis Schwefelammonium im Waschwasser keinen Niederschlag mehr gibt. Man beschleunigt dies sehr, indem man das Gewebe in einem Stückchen Leinwand ausdrückt.

Trennung der Wolle. Einer der beiden von Seide befreiten Teile wird beiseite gesetzt, der andere in 60—80 ccm Natronlauge (1,5 Proz.) getaucht; man bringt nun zum schwachen Kochen und unterhält dieses 15 Minuten, wäscht aus wie vordem unter achtsamer Vermeidung von Substanzverlusten.

Trocknen und Wägen. Die vier Proben werden eine Stunde bei 100° getrocknet, bis zum nächsten Tage der Zimmerluft ausgesetzt und gewogen. Der bisher keiner weiteren Behandlung ausgesetzte Teil soll nun 2 g wiegen, die Differenz zwischen diesem und dem nur mit Säure behandelten Stücke gibt die Appretur und Farbe. Wird vom Gewichte dieses zweiten Stückes dasjenige des mit Zinkchlorid behandelten dritten abgezogen, so ergibt sich die Seide; das vierte besteht aus Pflanzenfaser, wozu indes noch 5 Proz. hinzuzurechnen sind, welche beim Kochen der Faser mit der Natronlauge zerstört wurden.

Nun werden die Einzelgewichte durch Multiplikation mit 50 auf Prozente berechnet und die Differenz ihrer Summe mit der Gesamtmenge 100 ergibt die Wolle.

C. Untersuchung von beschwerter Seide. Seit das sogen. Zinn-Phosphat-Silikat-Verfahren in großem Maßstabe praktiziert wird, hat die Untersuchung nach Art und Menge der Beschwerung eine erhöhte Bedeutung erlangt. Als Beschwerungsmittel fallen in Betracht (Vergl. O. Steiger und H. Grünberg, Qualitativer und quantitativer Nachweis der Seidenchargen. Zürich 1897):

Für Couleur: Zinn, Phosphorsäure, Kieselsäure, Tonerde, Blei, Antimon, Gerbsäure, Leim, Wolframsäure, Zucker, Öl und Wasser.

Für Schwarz: Zinn, Phosphorsäure, Kieselsäure, Eisenoxyd, Ferrocyanwasserstoffsäure, Blei, Tonerde, Gerbstoffe und Wasser.

Zum Nachweis von Zinn wird nach Persoz (Monit. scient. 1887, 597) die Faser verascht und die Asche vor dem Lötrohr untersucht. Oder man erhitzt die Seide in einem Reagensglase einige Augenblicke mit der gerade zur völligen Auflösung genügenden Menge konz. Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtriert, wenn die Flüssigkeit merklich getrübt ist, und leitet Schwefelwasserstoff ein.

Einen ausführlichen Leitfaden zur qualitativen Prüfung haben Steiger und Grünberg gegeben (Steiger und Grünberg a. a. O.)

Zur quantitativen Schätzung der Beschwerung setzt Persoz die Seide einige Augenblicke der Einwirkung von mit dem 2—3-fachen Volumen Wasser verdünnter konz. Salzsäure und dann der Luft aus und trocknet sie bei 120°, worauf sich die Seide leicht zu einem sehr feinen Pulver verteilen läßt, in welchem man den Stickstoff bestimmt. Reine Seidenfaser enthält rund 17,5 Proz. Stickstoff[1]).

Nach E. Königs bestimmt man zunächst den Wassergehalt der Seide, hierauf durch Extrahieren mit Äther den Fettgehalt und entfernt durch Kochen mit Wasser den gummiartigen Überzug der Seide. Aus dem Rückstand löst man durch Alkali das Berlinerblau, fällt es durch Säuren wieder aus, filtriert und glüht den Rückstand unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure. 1 Teil des erhaltenen Eisenoxyds entspricht 1,5 Teilen Berlinerblau. Nun wird etwa vorhandenes Zinnoxyd bestimmt und als katechugerbsaures Salz in Rechnung gebracht.

1 Teil Zinnoxyd entspricht 3,33 Teilen katechugerbsaurem Zinnoxyd. Endlich wird das Gesamt-Eisenoxyd bestimmt. Zieht man hiervon das in Form von Berlinerblau bereits gefundene und das in der Seide (0,4 Proz., für Rohseide 0,7 Proz.) vorhandene Eisenoxyd ab, so verbleibt die Menge Eisenoxyd, welche in Form von Salz der Katechu- event. Kastanienextrakt-Gerbsäure vorhanden ist. 1 Teil Eisenoxyd entspricht 7,2 Teilen gerbsaurem Eisenoxyd. Sind Eisenoxydul-Verbindungen der letzteren Art vorhanden, so ist das Verhältnis wie 1 : 5,1 (statt 1 : 7,2).

Moyret schlägt folgenden Untersuchungsgang vor:

1. Wasserbestimmung. 10 g Seide werden bei 120—130° bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Ist der Wassergehalt höher als 15 Proz., so ist anzunehmen, daß die Seide mit wasseranziehenden Mitteln beschwert wurde.

2. Wasserlösliche Beschwerung. Die getrocknete Seide wird in destilliertem Wasser gekocht, gewaschen, getrocknet und gewogen. In Lösung gehen Glyzerin, Zucker, Magnesiumsulfat u. s. w.

[1]) Steiger und Grünberg nehmen den Stickstoffgehalt auf Grund zahlreicher Analysen zu 18,33 Proz. an. 1 Teil Stickstoff zeigt 5,455 Teile Fibroin an.

3. Benzin- oder Ätherauszug. Die gewaschene und getrocknete Seide wird mit Äther oder Benzin erschöpfend ausgezogen und gewogen. Der Auszug wird eingedampft und gibt bei der Untersuchung Aufschluß über die Ursache des Ranzigwerdens der Seide durch Verwendung schlechter Öle und Seifen.

4. Einwirkung von Salzsäure. Die Probe wird eine Viertelstunde lang bei 30—40° C. mit verdünnter Salzsäure (1 : 2) behandelt. Eisengerbstoffbeschwerung gibt sich zu erkennen durch rötlichgelbe Farbe der Seide und dunkelschmutzigbraune Farbe der Lösung, die durch Kalkzusatz nicht violett wird. Ist die Farbe der Lösung rötlich und wird sie auf Zusatz von Kalkwasser violett, so liegt ein Blauholzschwarz vor. Wird die Faser dunkelgrün, die Lösung gelb und erzeugt Kalkwasser keinen Farbenumschlag, so ist auf die Anwesenheit von Berlinerblau zu schließen. Ist die Faser grün, die Lösung rosa und wird letztere mit Kalkwasser violett, so liegt ein Blauholzschwarz vor, welches auf einen Grund von Berlinerblau aufgefärbt ist.

In den Lösungen sind die vorhandenen Metallbeizen (Eisen-, Chrom-, Tonerde-Verbindungen) nachzuweisen.

5. Einwirkung von Alkalien. Nachdem die Faser mit den bereits erwähnten Reagentien behandelt worden ist, kocht man mit einer Natronlösung. Die Gerbstoffe gehen in Lösung und können durch Eisensalze nachgewiesen werden.

Aschenbestimmung. Eine abgewogene Menge des Fasermaterials wird in einem Porzellantiegel verascht und geglüht. Verbleibt mehr als 1 Proz. Rückstand, so ist die Faser beschwert. Die Asche ist dann weiter zu untersuchen.

Ermittlung des Farbstoffes kann oft schon beim Behandeln der Faser mit Salzsäure geschehen.

Steiger und Grünberg benutzen zur quantitativen Bestimmung den bereits von Persoz vorgeschlagenen (s. oben) und zur Erlangung brauchbarer Resultate allein sicheren Weg der Ermittlung des Fibroingehaltes. Zu diesem Zwecke bestimmen sie den Stickstoffgehalt, berechnen daraus das Fibroin und aus letzterem das Rohseidengewicht. Da in der Seide noch Seidenleim und andere stickstoffhaltige Substanzen, z. B. Ammonphosphat, Berlinerblau, Leim, stickstoffhaltige Farbstoffe, vorhanden sein können, so empfehlen sie, zur Entfernung solcher die zu untersuchende Probe einer Vorbehandlung zu unterziehen. Sie verfahren folgendermaßen[1]).

---

[1]) Ausführliches in deren Broschüre loc. cit.

Vergleiche auch: Silbermann, Quantitative Bestimmung der Beschwerungsmittel in Seide, Chem.-Ztg. 1896, 472.

a) Quantitative Chargenbestimmung für Couleuren. 1—2 g der zu prüfenden Seidenprobe behandelt man 2 Stunden mit kochender Seifenlösung (25—30 g im Liter).

Dabei werden entfernt: Die Farbstoffe, das Sericin (bei Souple und Ecru). Darauf wird die Probe mit kochender Sodalösung ($1^1/_2{}^0$ Bé. stark) behandelt unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, so daß das Bad immer auf gleicher Konzentration bleibt (dadurch werden die Ammonsalze der Charge entfernt).

Die Seide wird jetzt komplett ausgewaschen, getrocknet und für die Stickstoffbestimmung verwendet. Diese wird nach der für diese Zwecke modifizierten Kjeldahlschen Methode ausgeführt.

Das reine Fibroin (soll ca. 0,5—0,8 g betragen) wird in einem Rundkölbchen von ca. 200 ccm Inhalt mit 30—40 ccm konz. Schwefelsäure übergossen, etwas entwässerter Kupfervitriol zugegeben und 4 bis 6 Stunden erhitzt. Die Aufschließung ist beendigt, wenn sich die Flüssigkeit grün färbt; das Kölbchen wird von der Flamme entfernt, krystallisiertes Permanganat zugegeben, bis die Flüssigkeit stark grün erscheint. Nach dem Erkalten verdünnt man vorsichtig mit Wasser, läßt wieder erkalten, gießt den Inhalt in ein kupfernes Destillationsgefäß, spült mit Wasser nach, übersättigt mit konz. Natronlauge, destilliert das Ammoniak in vorgelegte Säure über und titriert die überschüssige Säure zurück.

1 Teil Stickstoff zeigt 5,455 Teile Fibroin an (bei Annahme von 18,33 Proz. Stickstoff im Fibroin).

Die Charge in Prozenten (p) beträgt dann:

$$p = \frac{f - r}{r} \cdot 100$$

wo f = das Gewicht der gefärbten Seide
und r = Rohgewicht der Seide bedeutet.

Hierbei ist zu beachten, daß die Höhe einer Charge in Prozenten, bezogen auf das konditionierte Rohseidengewicht, angegeben wird. Das Rohseidengewicht (r) besteht aus dem Fibroin, Sericin und 11 Proz. Wasser, letzteres auf das Gesamtgewicht des Fibroins und Sericins berechnet.

Man bezeichnet also eine Seide z. B. als 40 Proz. über pari chargiert, wenn in der Färberei aus 1000 g Rohseide 1400 g gefärbter Seide hergestellt werden.

Die Resultate werden nur genau, wenn der Degummierungsverlust der betreffenden Seide bekannt ist. Dieser kann beträchtlich wechseln. Die Mittel, wie sie in den Konditionieranstalten von Paris und Zürich gefunden worden, betragen:

	Weiß	Gelb
Italienische Seide	21,5 Proz.	24 Proz.
Japan- -	20,0 -	—
China- -	24,0 -	25 -
Canton- -	24,0 -	—
Chappe	4 Proz.	

Für Japanseide wird man somit jeweils einen Degummierungsverlust von 20 Proz., für gelbe italienische Seide einen solchen von 24 Proz. voraussetzen.

Ist die Provenienz einer Seide nicht festzustellen, so wird man einen Degummierungsverlust von 22,5 Proz. annehmen. Der Fehler, der hierbei entstehen kann, ist für die Praxis in der Regel ohne Bedeutung.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Charge in Zinn-Phosphat-Silikat-beschwerter Seide beruht auf deren Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure. Die Beobachtung, daß diese die mineralischen Bestandteile von der Faser abzulösen vermöge, ist ohne Zweifel ganz unabhängig an verschiedenen Orten beinahe gleichzeitig gemacht worden (von Dr. A. Müller[1] und Zell, von O. Meister[2]), Dr. Ch. Ris[3]) u. a.). Dieses Verhalten kann in folgender Art zur quantitativen Analyse benützt werden:

Nach H. Zell (Zsch. f. F.- u. Text.-Ch. 1903, 239) behandelt man zirka 1—2 g der zu untersuchenden Seide nacheinander mit:

1. Wasser von 80—100° C. 5 Minuten lang;

2. 1,5-proz. Flußsäure bei 50—60° C. während 15—20 Minuten in einem Kupfergefäß.

Hierauf windet oder preßt man (zwischen Filtrierpapier) die Seide möglichst gut aus, um dann

3. eine $^1/_4$-stündige Behandlung mit 5-proz. Salzsäure bei 50—60° folgen zu lassen.

Man spült nun mit heißem Wasser und geht alsdann

4. während einer Stunde auf kochende 2,5—3-proz. Seifenlösung, um etwa vorhandenes Sericin, das von Souple oder Ecru herrühren könnte, zu entfernen. Dann beseitigt man die Seife durch eine viertelstündige Behandlung der Probe mit heißer Sodalösung von 1° Bé., spült gut mit heißem, destilliertem Wasser aus, trocknet und wiegt. Die Seide stellt nun reines Fibroin dar.

---

[1]) „Über ein einfaches Verfahren, umchargierter Seide die erschwerenden Bestandteile zu entziehen". Von Dr. A. Müller, Z. f. F.- u. Textil-Ch. 1903, 160.

[2]) „Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Zinnphosphat-Silikatcharge auf Seide". Von Professor Dr. R. Gnehm. Z. f. F.- u. Textil-Ch. 1903, 209.

[3]) „Chargebestimmung auf Seide unter Anwendung von Flußsäure". Von Dr. Ch. Ris. Z. f. F.- u. Text.-Ch. 1903, 261.

Oder nach Gnehm (Z. f. F.- u. Text.-Ch. 1903, 210): Etwa 1—2 g der zu untersuchenden Seide, deren Feuchtigkeitsgehalt bekannt ist, werden in einer Platinschale mit 100 ccm einer zweiprozentigen wäßrigen Flußsäurelösung übergossen und nach mehrfachem Umziehen eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur liegen gelassen. Darauf wird die Lösung abgegossen und durch 100 ccm frische Säure von derselben Konzentration ersetzt, die unter den gleichen Bedingungen eine Stunde mit der Seide in Berührung bleibt. Jetzt wird die Säure abgegossen, die Seide siebenmal mit zirka 150 ccm destilliertem Wasser gründlich gewaschen (Dauer zirka $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde) und in einem tarierten, gut verschließbaren Wägeglas im Trockenschrank bei 95—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Differenz zwischen dem Gewicht der angewandten (trockenen) Seide und dem zuletzt gefundenen Gewicht entspricht der in der untersuchten Probe vorhanden gewesenen Chargemenge.

Durch einfache Rechnung ergibt sich der „Prozentgehalt über Pari". Zum Beispiel:

Angewandt: 1,0302 g Seide (von 22 Proz. Degummierungsverlust) werden nach vollständigem Benetzen durch kaltes destilliertes Wasser in einer Platinschale mit 100 ccm einer zweiprozentigen Fluorwasserstofflösung übergossen und öfters umgezogen. Nach einer Stunde wird die Lösung sorgfältig abgegossen und durch 100 ccm frische Säure ersetzt. Nach einer Stunde wird wieder abgegossen und nunmehr siebenmal mit je 150 ccm kaltem destillierten Wasser gewaschen, dann zwischen Filtrierpapier ausgepreßt, im Trockenschrank bei 100 bis 105° getrocknet und in einem Wägeglas nachher gewogen. Ergebnis: 0,4176 g.

1,0302 g Seide, deren Wassergehalt zu 10 Proz. bestimmt wurde, entsprechen:

0,9272 g trockene Seide
Nach der Extraktion gefunden: 0,4176 - (trocken gewogen)
Differenzcharge: 0,5096 g.

Die Beschwerung über pari berechnet sich bei einem Degummierungsverlust von 22 Proz. nach folgender Proportion:

$$0{,}4176 : 0{,}5096 = 78 : x$$

Daraus: $x = 95{,}19$.

Die trockene Seide besteht somit aus

78,0 T. Seidensubstanz = 100 T. Rohseide (trocken)
95,19 - Charge
Zusammen 173,19 T.

Somit ist die Seide 73,19 Proz. über pari chargiert.
Angabe des Färbers: 75 Proz. - - -
Durch Stickstoff-Best. gefunden: 77,3 -

Zell benützt diese Methode auch, um festzustellen, ob eine vorliegende Seidenprobe écru, mi-cuit oder cuit darstellt, bezw. um das Mengenverhältnis des Sericins zur Rohseide oder zum Fibroin zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wird nach der Salzsäurebehandlung die Seide gut in destilliertem Wasser gespült, bei 105° getrocknet und das Gewicht bestimmt. Hierauf wird die Seide wie sonst mit Seife und Soda behandelt, wiederum gut gespült, getrocknet und abermals das Gewicht bestimmt. Die Differenz entspricht dem Gewicht des Sericins. Zum Beispiel:

2,3804 g erschwertes Chine Trame wurden mit Flußsäure und Salzsäure behandelt, gewaschen, getrocknet und gewogen = 1,1686 g. Nach der weiteren Behandlung mit Seife, Soda und Wasser und dem Trocknen = 0,9684 g (= Fibroin).

Mithin ist die Differenz = 0,2002 g = Sericin = 17,13 Proz. Sericin. In diesem Sinne stellt die Flußsäure auch ein wertvolles diagnostisches Mittel dar.

Nach O. Meister (Z. f. F.- u. Text.-Ch. 1903, 209) kann gleichzeitig und schnell und mit genügender Sicherheit die Kieselsäure bestimmt werden, wenn man die vom Abziehen erhaltene Flußsäurelösung mit Chlorkalium eindampft. Das entsandene, mit Weingeist gut ausgewaschene Kieselfluorkalium $K_2 Si F_6$ wird gewogen oder nach Stolba mit Normalalkali titriert. Im Filtrat sind die anderen Elemente der Charge: Zinn, Phosphorsäure, Aluminium, Zink u. s. w. zu suchen und zu bestimmen.

b) Quantitative Chargenbestimmung für Schwarz[1]). Zirka 1 g der getrockneten Seide wird folgender Behandlung unterworfen:

1. Erwärmen mit 100 ccm 1-proz. Salzsäure auf 60° C.; die mehr oder weniger rot gefärbte Lösung wird filtriert. Diese Behandlung wird so oft wiederholt, bis die letzte saure Flüssigkeit nur noch ganz wenig rot gefärbt ist. Zwei- oder dreimaliges Digerieren genügt in der Regel; manchmal muß die Operation 4—5-mal vorgenommen werden.

2. Die Seide wird jetzt gut gewaschen und während einer Stunde mit 100 ccm einer 2-proz. Sodalösung bei 80° C. digeriert. Auch diese Behandlung ist so lange zu wiederholen, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Eisenchlorid keine Berlinerblaureaktion mehr zeigt. Meist genügt ein zweites Sodabad.

3. Zuletzt kocht man die Seide 1½ Stunden in 100 ccm Seifenlösung (25 g Seife im Liter), wäscht gut aus, trocknet und bestimmt den Stickstoff, wie oben unter A angegeben.

---

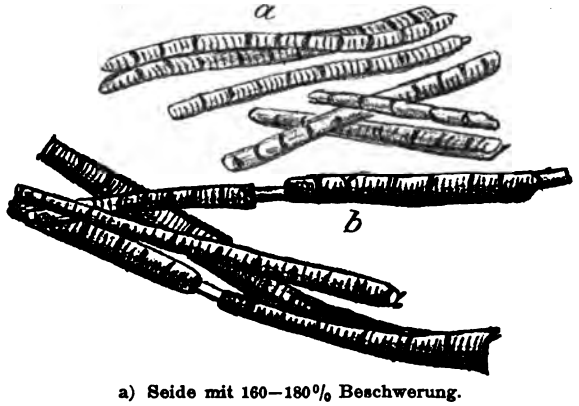
[1]) Siehe Gnehm und Blumer, Méthode pour le dosage de la charge des soies noires. Rev. Mat. Col. 1898, 133.

Die verschiedenen Bäder sollen nicht in größerer Zahl als absolut notwendig gegeben werden, weil jede Filtration u. s. w. unvermeidliche Substanzverluste bringt, die das Endresultat stark beeinflussen. Da die Endreaktionen nicht immer leicht zu erkennen sind, ist demjenigen, der solche Analysen nicht häufig auszuführen in der Lage ist, die gleichzeitige Vornahme mehrerer Versuche zu empfehlen.

In manchen Fällen läßt sich niedere oder höhere Beschwerung durch das Mikroskop erkennen, wie Fig. 119 zeigt.

Bei schwächerer Beschwerung ersieht man noch, daß die Farbe von der Faser aufgenommen ist; bei stärkerer Beschwerung ist die Faser vollsändig von der Beschwerungsmasse umhüllt, und die Rinde erscheint fast dicker als der Faden.

Fig. 119.



a) Seide mit 160—180% Beschwerung.
b) Seide mit 360—400% Beschwerung.

c) Bestimmung des Décreusage der Seide[1]). Die Rohseide wird vielfach in betrügerischer Absicht durch Zusätze von Seife, Öl, Fetten, Vaselin, Glyzerin, Gummi, Gelatine, Mineralsalzen wie: Borax, Phosphate, Silikate u. a. m. beschwert. Um solche Fälschungen entsprechend berücksichtigen zu können, ist die Bestimmung des Fibroingehaltes vorzunehmen. Letzteres empfiehlt sich auch bei normaler Rohseide, einmal, um den Degummierungsverlust der Ware kennen zu lernen, sodann, um die Beschaffenheit der Seide besser erkennen zu können. Entschälte Seide gestattet eine viel sicherere Beurteilung als solche in der Bastverkleidung. Die Untersuchung lehnt sich am besten an die Behandlung an, welche die Seide in der Färberei durchzumachen hat, d. h. ein genau gewogenes Durchschnittsmuster wird in Seifenlösung ge-

[1]) Vergl. O. Meister, Über die Bestimmung des Décreusage der Seide. Zürich 1898.

kocht. Dabei werden Seidenleim und allfällige Zusätze (wie die oben genannten) entfernt. In der Seidentrocknungsanstalt in Zürich wird z. B. folgendermaßen verfahren. Die Abkochung geschieht in einem 40 l Seewasser (vom Zürichsee) enthaltenden Kessel unter Zusatz von 625 g feinster Olivenölseife (sog. Marseillaner Seife); es sollen nicht mehr als $2^1/_2$ kg Seide auf einmal abgekocht werden. Die Lösung muß beständig in mäßigem Kochen erhalten werden. Nachdem die Seide, vollständig vom Seifenwasser bedeckt, 25 Minuten gekocht hat, wird sie herausgenommen und gerungen, sodann zum zweiten Mal in eine gleiche, aber neuzubereitete Seifenlösung gebracht und darin nochmals 25 Minuten lang gekocht. Die Seide wird nun in reinem Wasser so lange abgespült, bis dasselbe ganz klar bleibt. Hierauf wird die Seide ausgerungen und getrocknet. Als Décreusage wird diejenige Menge Seidengummi (oder andere der Seide fremde Bestandteile) bezeichnet, welche 100 Teile vollständig trockner Seide verlieren, wenn sie nach obiger Vorschrift mit kochender Seife behandelt werden.

Zur Unterscheidung der echten Maulbeerbaumseide von der wilden oder Tussahseide kocht Persoz die Faser eine Minute lang mit einer Chlorzinklösung von 45° Bé., welche die Maulbeerbaumseide löst, die Tussahseide aber kaum angreift.

D. Die Prüfung der Kunstwolle. Man versteht darunter ein Erzeugnis, welches aus alten und ungebrauchten Wollabfällen oder aus Abfällen wollener Gewebe hergestellt wird. Mit diesen werden meistens auch gebrauchte Seiden-, Leinen- und Baumwollfasern verarbeitet.

Die wesentlichen Sorten sind:

1. Shoddy. Wird aus langhaarigem Material, den Abfällen von ungewalkten Stoffen, alten Strümpfen u. dgl. versponnen.

2. Mungo. Ist kurzfaseriger und daher geringwertiger als Shoddy und wird aus gewalkten Stoffen, also Tuchabfällen, hergestellt. In der Regel muß für den Spinnprozeß langfaseriges Material (Wolle oder Baumwolle) beigemischt werden.

3. Extrakt oder Alpaka ist Kunstwolle, welche durch Karbonisation aus halbwollenen Lumpen gewonnen wird.

Die Kunstwolle wird durch alkalische Laugen viel rascher angegriffen, quillt daher schneller auf als das noch unverletzte neue Wollhaar[1]). Zur quantitativen Untersuchung von Shoddywolle kocht man mit konzentrierter Natronlauge; Seide und Wolle lösen sich, Baumwoll- und Leinenfasern bleiben ungelöst, können somit gewaschen, getrocknet und gewogen werden. Um nun Wolle neben Seide zu bestimmen, behandelt man mit konzentrierter Schwefelsäure. Seide löst sich ziemlich rasch, die Wolle bleibt ungelöst. Man verdünnt stark mit

[1]) Nach v. Höhnel (Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe) ist dieser chemische Unterschied nicht deutlich.

Wasser, filtriert durch ein Tuchfiltrum (dessen Fäden ziemliche große Intervalle haben), wäscht aus und wägt die Wolle.

Für eine bloß qualitative Prüfung wird eine Probe „Holzblau" gefärbt. Wolle färbt sich an, während Baumwolle und Seide fast ungefärbt bleiben. Die letzteren Fäserchen werden nun herausgelesen und mikroskopisch untersucht.

Handelt es sich um eine vollständige Analyse, so müssen noch Wasser und Fett bestimmt werden. Zur Ermittelung des Wassergehaltes wird eine gewogene Durchschnittsprobe bei 100° C. getrocknet.

Fettbestimmung. Die getrocknete Probe wird in einem Extraktionsapparat mit Petroleumäther behandelt; der Äther wird sorgfältig abdestilliert und das zurückbleibende Fett gewogen.

Eine quantitative Prüfung durch das Mikroskop kann ungefähr in folgender Weise ausgeführt werden. Man macht mit größtmöglicher Sorgfalt einige Präparate des zu untersuchenden Objekts und achtet namentlich darauf, daß die einzelnen Gewebefasern möglichst parallel liegen. Man beobachtet bei 20—25-facher Vergrößerung und notiert nun, wieviel von jeder Faserart auf allen Präparaten enthalten sind. In dieser Weise erhält man das ungefähre Mischungsverhältnis.

Unter dem Mikroskope zeigen die meisten Shoddysorten verschiedenfarbige Wollfäden, was beweist, daß die Haare keiner gemeinschaftlichen Färbeprozedur unterworfen waren. Der Durchmesser gibt ebenfalls Anhaltspunkte zur Unterscheidung von Wolle und Kunstwolle. Das Shoddyhaar ist nie so gleichförmig regelrecht gebaut, hat nie einen so konstanten Durchmesser als die frische Wolle; es verengt sich in seinem Verlauf allmählich oder plötzlich, erweitert sich dann mit einer unförmigen Ausbuchtung, um sich wieder zu verdünnen. An manchen Stellen sind die Schuppen verloren gegangen, an andern ist das Haar gezerrt, wodurch an diesen Stellen der Durchmesser des Wollhaares häufig unter sein gewöhnliches Maß herabsinkt, eine Breite von 0,01 mm und darunter gehört nicht zu den Seltenheiten. Auch die Länge der Wolle bietet einen weiteren Anhaltspunkt zur Erkennung der Shoddy. Die Enden der Fasern sind gewöhnlich stark zerfasert.

III. Mikroskopische Prüfung der Gespinstfasern.

Zur Erkennung und Unterscheidung der Fasern ist das Mikroskop ein wichtiges Hilfsmittel. Die mikroskopischen Bilder der technisch wichtigeren Gespinstfasern werden durch folgende Reproduktion veranschaulicht. (Tafeln I, II, III.) [1])

[1]) Nach Angaben von Professor Dr. C. Hartwich gezeichnet von L. Schröter, Zürich.

Erklärung der Tafeln.

(Alle Figuren sind 200 mal vergrößert.)

Tafel I.

Pflanzliche Fasern.

Baumwolle. 1. Spiralig gedrehtes Haar. 2. Spitzen. 3. Dickwandiges Haar. 4. Totes Haar. 5. Dasselbe im Querschnitt. 6. Haar, mit Kupferoxydammoniak behandelt.

Hanf. 1. Faser mit Verschiebungsstellen. 2. a—d. Aussackung und Teilung der Faserspitze. 3. Fasergruppe im Querschnitt. 4. Dickwandige Faser mit Verschiebungsstellen und Streifung.

Flachs. 1. Faser, spiralige Streifung zeigend. 2. Spitze der Faser. 3. Faser mit Verschiebungsstellen. 4. Faser, mit Kupferoxydammoniak behandelt. 5. Einzelne Fasern im Querschnitt. 6. Fasergruppe im Querschnitt.

Jute. 1. Faser mit wechselnder Weite des Lumens, im oberen Teile Tüpfel. 2. Faser mit streckenweise geschlossenem Lumen. 3. Spitzen der Fasern. 4. Gruppe dünnwandiger Fasern im Querschnitt. 5. Gruppe dickwandiger Fasern im Querschnitt.

Ramié. 1. Faser von der breiten Seite mit Schichtung der Wand und schiefer spiraliger Streifung. 2. Faser von der schmalen Seite mit Verschiebungsstellen. 3. Faser von der breiten Seite mit Schichtung der Wand und Verschiebungsstellen. 4. Enden der Fasern. 5. Fasergruppe der Rinde. 6. Kotonisierte Fasern im Querschnitt.

Neuseeländischer Flachs. 1. Faser. 2. Enden der Fasern. 3. Querschnitte durch Fasergruppen.

Tafel II.

Tierische Fasern.

Leicester Schafwolle. 1. Haar ohne Mark. 2. Haar mit rudimentärem Mark. 3. Haar mit vollständiger Markschicht. Unten Querschnitte der Haare.

Alpaccawolle. 1. Haar ohne Mark. 2. Haar mit vollständiger Markschicht. 3. Spitze eines Haares mit rudimentärem Mark.

Angorawolle. 1. Haar ohne Mark. 2. Haar mit vollständiger Markschicht. Unten Querschnitte der Haare.

Kaschmirwolle. Ebenso.

Menschenhaar. 1. Ohne Mark. 2. Mit schwach entwickeltem Mark.

Tafel III.

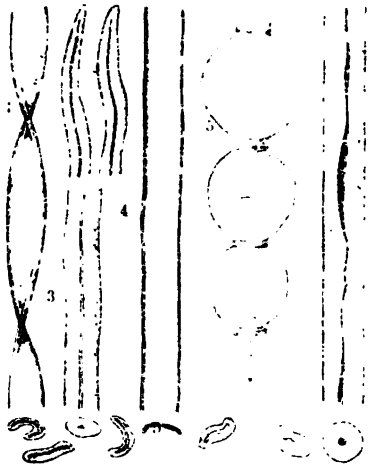
Seide.

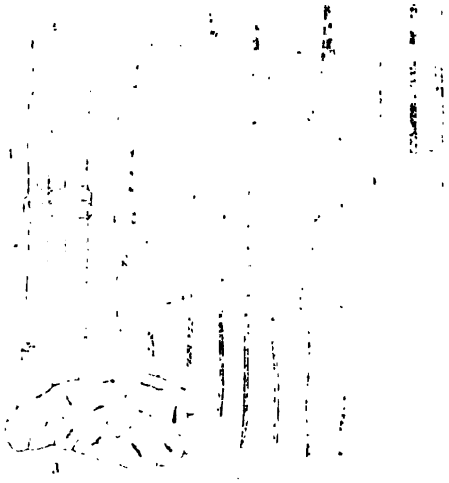
Seide von Bombyx mori. 1. Vollständige Seidenfäden, bestehend aus den breiten Fibroinfäden und der Sericinhülle. 2. Einzelner Fibroinfaden. 3. Querschnitte durch vollständige Seidenfäden. 4. Querschnitte durch einzelne Fibroinfäden.

Tussahseide von Antheraea mylitta. Oben einzelne Fibroinfäden, lassen durch die Streifung die einzelnen Fibrillen erkennen. Unten Querschnitte durch die einzelnen Fibrillen fein punktiert.

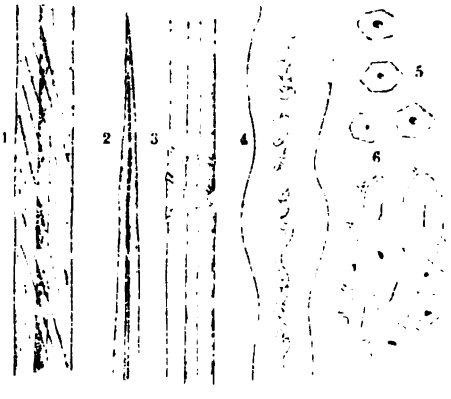
Künstliche Seide. Oben die rinnenförmigen Fäden mit kleinen Auftreibungen. Unten Querschnitte.

Baumwolle — Gossypium herbaceum L.

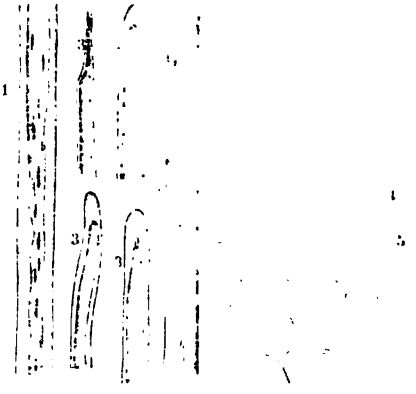




Flachs — Linum usitatissimum L.

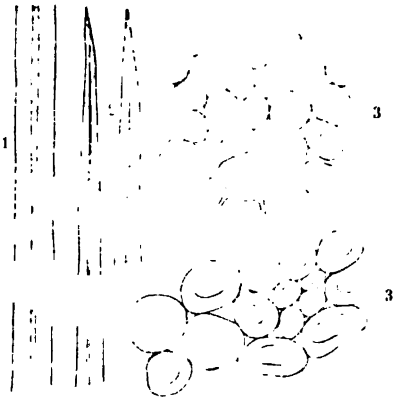


Jute — Corchorus capsularis L.

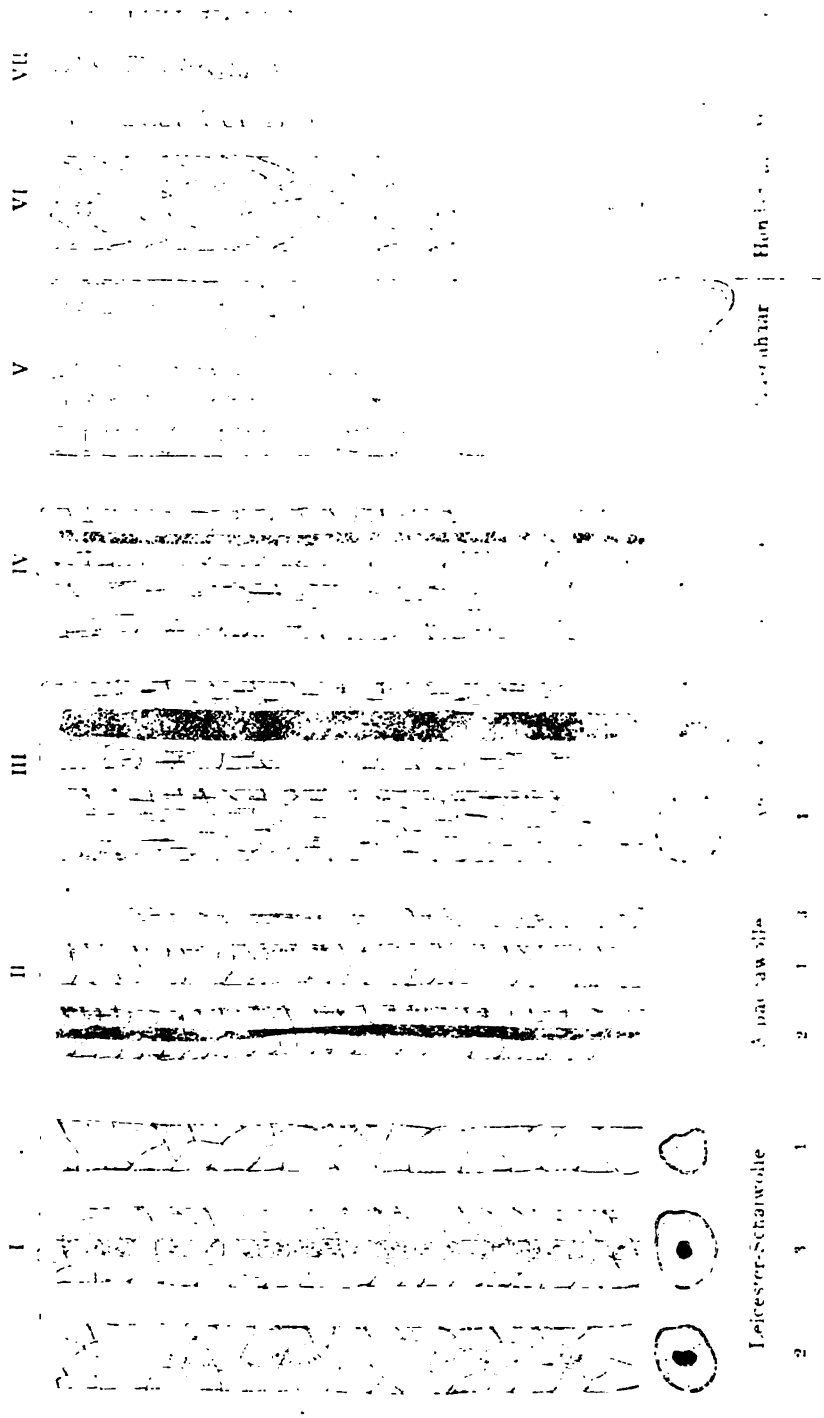


Ramiè — Boehmeria nivea Gaud.

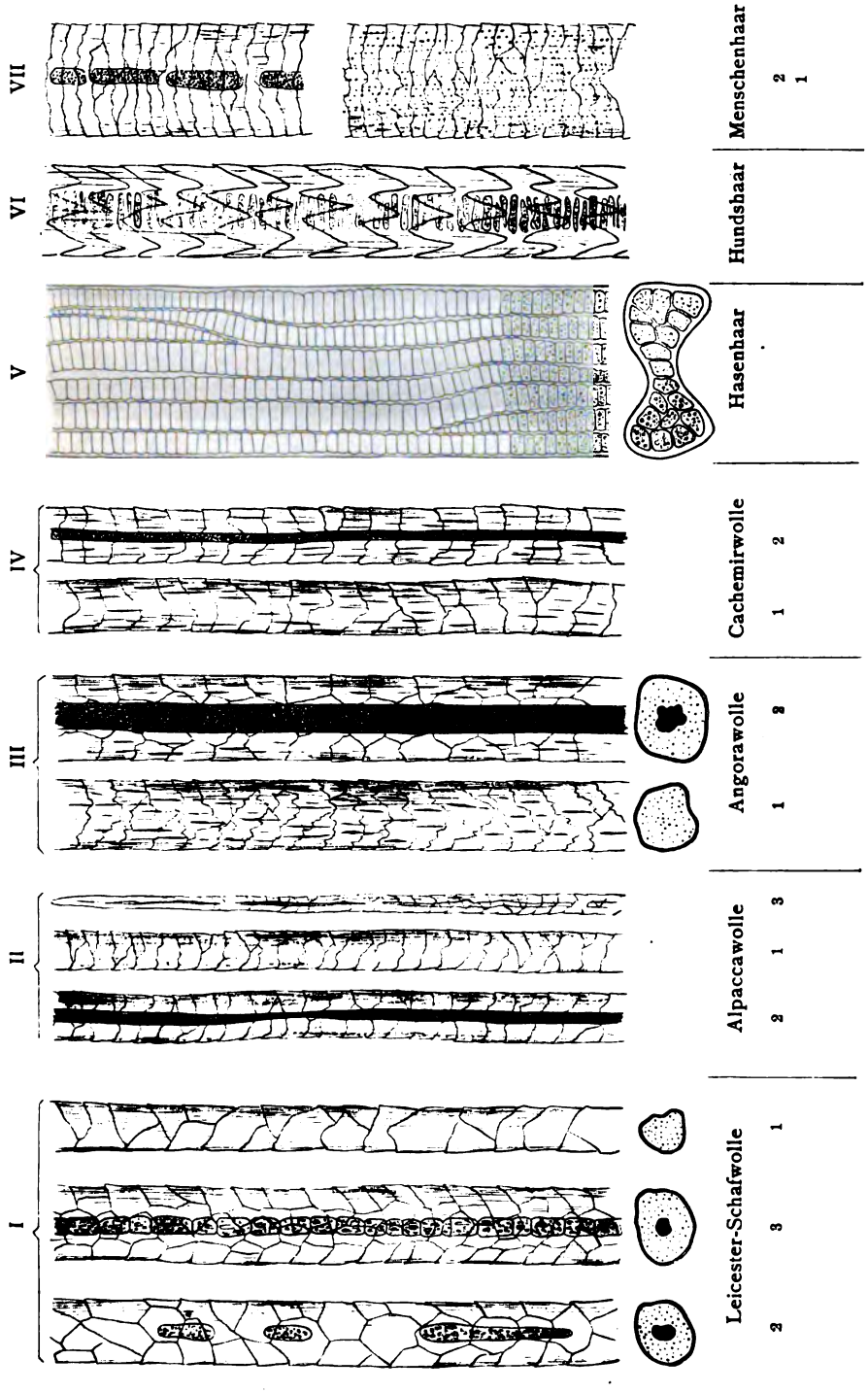
Neuseeland Flachs — Phormium [illegible]



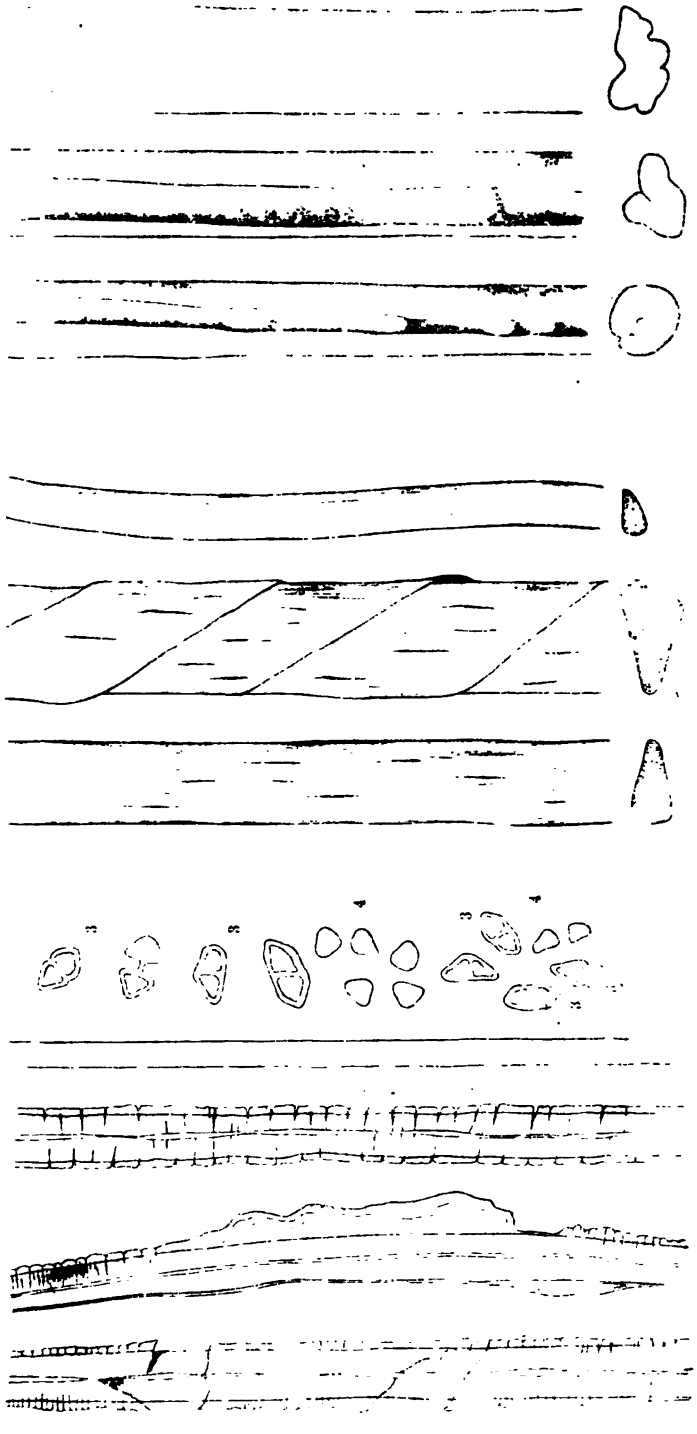
Verlag von Julius Springer in Berlin.



Verlag von Julius Springer in Berlin.



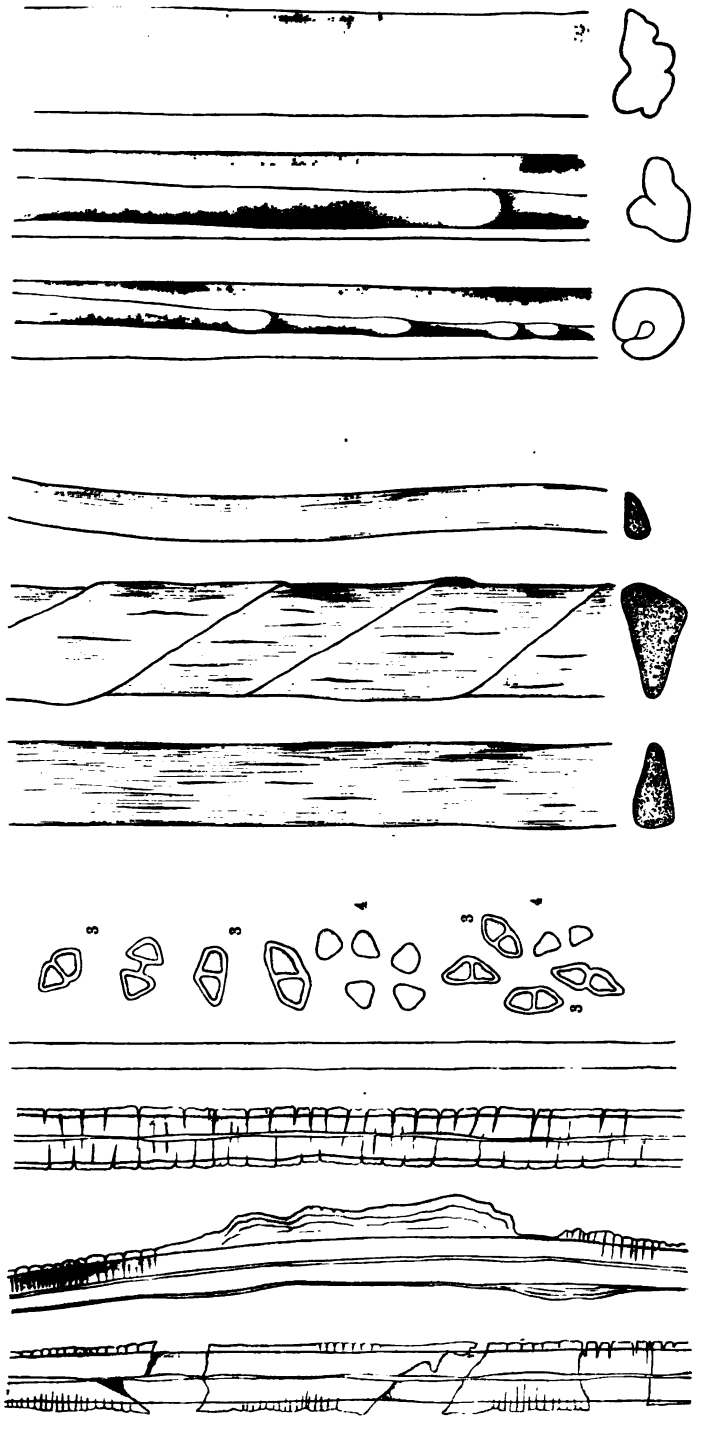
Verlag von Julius Springer in Berlin.



Kr[illegible]he Seide

Tussahseide - Anthe[illegible]

Verlag von Julius Springer in Berlin.



Verlag von Julius Springer in Berlin.

IV. Seidenbaumwolle und künstliche Seide.

Seidenbaumwolle (mercerisierte Baumwolle, Natronbaumwolle). Man versteht darunter Baumwolle, welche in Form von Garn oder Gewebe in gespanntem (gestrecktem) Zustande der Behandlung mit starken Alkalien und einem unmittelbar darauf folgenden Waschprozeß unterworfen wird. Das Erzeugnis gewinnt durch diese Manipulation einen krachenden Griff und einen seidenartigen Glanz, der sich selbst beim Lagern bezw. längeren Gebrauch erhält. Die Veränderungen, welche die Faser hierbei erleidet, sind wahrscheinlich zweierlei Art[1]). Es bildet sich zunächst unter Aufquellen Zellulosenatron, ein leicht dissozierbares Salz, das beim Auswaschen Ätznatron verliert, aber nicht in unveränderte Zellulose, sondern in ein Zellulosehydrat übergeht, welches für die Aufnahme von Farbstoffen und Beizen befähigter ist als das Ausgangsmaterial (die Baumwolle). Die ursprünglich plattgedrückte, spiralig gewundene Faser ist hierbei in eine zylindrische, gerade übergegangen und die Cuticula ist weggeschafft, teils gelöst, teils mechanisch abgesprengt worden. Auf diese Veränderungen, die im Aufdrehen, Quellen und Verkürzen der Faser ihren Ausdruck finden, ist wohl hauptsächlich das Entstehen des seidenartigen Glanzes zurückzuführen.

Die mercerisierte Baumwolle zeigt auch eine beträchtliche Zunahme der Festigkeit, die 30—40 Proz., in besonders günstigen Umständen noch mehr betragen kann.

Friedländer hat bei mehreren Versuchen folgende Unterschiede in der Zugfestigkeit und Dehnbarkeit zwischen nichtmercerisiertem und mercerisiertem Garn konstatieren können.

	Versuch	Festigkeit in g	Dehnung in mm
Nichtmercerisiertes Garn	1	360	20
- -	2	356	20
- -	3	360	22
Mercerisiert mit wäßriger Lauge von 35° Bé.	1	530	44
- - - - - -	2	570	40
- - - - - -	3	559	35

Nach R. Lange (Färber-Ztg. 1903, 368)[2]) läßt sie sich leicht erkennen. Legt man die Faser in eine Chlorzinkjodlösung während etwa

---

[1]) Vgl. Dr. A. Fraenkel und Prof. Dr. P. Friedländer; „Mitteilungen d. technol. Gewerbemuseums", Wien 1898.

[2]) Siehe auch: Prof. Ed. Hanausek, Mitteilungen aus dem Laboratorium für Warenkunde der Wiener Handelsakademie, 1897, 144. — Über appretierte mercerisierte Baumwolle von Prof. Ed. Hanausek und Dozent K. Zaloziecki,

3 Minuten und wäscht dann aus, so wird die gewöhnliche Baumwolle rasch entfärbt, während die mercerisierte Baumwolle länger blau bleibt.

Das mikroskopische Bild der mercerisierten Baumwolle ist von dem eines gewöhnlichen Baumwollhaares typisch verschieden. Die Fasern sind wenig oder gar nicht gedreht und erscheinen stark lichtbrechend.

Künstliche Seide.

Chardonnet-Seide, Lehner-Seide. Zur Darstellung der künstlichen Seide wird feuchte Nitrozellulose in Ätheralkohol gelöst und das so gewonnene filtrierte Kollodium durch Kapillarröhrchen gepreßt. Hierbei entstehen sehr feine Fäden, die noch feucht in größerer Zahl vereinigt und, nachdem sie eine Drehung erhalten, in Strangform ungewandelt werden. Um diesem Erzeugnis die durch die Natur des Ausgangsmaterials bedingte Explosivität zu nehmen, unterwirft man es dem sogenannten „Denitrierungsprozeß", d. h. einer Behandlung mit Schwefelammonium, wodurch der größte Teil des Stickstoffs entfernt wird.

Die künstliche Seide ist der Naturseide ähnlich; sie stellt einen gleichmäßigen, ziemlich dicken Faden dar. Der Durchmesser ist im Mittel 70 bis 80 μ, ist also ca. viermal größer als der von echter Seide und $1^1/_2$- bis zweimal größer wie der von wilder Seide (Silbermann, Lehnes Färber-Ztg. 1892/93, 315). Messungen über Stärke etc. ergeben folgende Zahlen (Dr. E. Herzog, Lehnes Färber-Ztg. 1894/95, 50. S. auch O. Schlesinger, Papierztg. 1895, 1578. Zur Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden von Dr. A. Herzog, Zsch. f. F.- u. Textil-Chem. 1904, 259):

	Titer	Stärke	Dehnbarkeit
Kunstseide	60 Den.	69 g	155 mm auf 1 m
-	65 -	83 -	171 - - 1 -
Trame	60 -	214 -	189 - - 1 -

Das spez. Gewicht ist ca. 13 Proz. höher als das der natürlichen Seide. — Die Chardonnet-Seide besitzt einen hohen, aber mehr metallischen Glanz als wie Naturseide, ist nicht so weich und geschmeidig, viel schwerer, bedeutend weniger elastisch, hat ein trockenes, strohiges „Toucher", es fehlt der eigentümliche krachende Griff; sie zeigt geringere Festigkeit. Ein Übelstand besteht darin, daß sie keine heißen Bäder

---

Dinglers Journ. 1898, 307, S. 180. — Dr. A. Buntrock, Prometheus 1897, S. 676, 689; Dr. H. Lange, Färber-Ztg. 1898, 284; D.R.P. 97664.

The lustre, the tinctorial properties, and the structural Alternations which result from treating cotton with mercerising and other liquids by J. Hübner & W. J. Pope (Jour. Soc. Ch. Ind. Nro. 8, XXIII, 1904; Zsch. f. ang. Ch. 1903, 600; Färber-Ztg. 1903, 263).

erträgt. Zu den künstlichen Farbstoffen zeigt sie große Affinität. Die Beachtung dieser Eigenschaften genügt in der Regel, um Kunstseide von echter Seide zu unterscheiden. Es gibt aber noch andere Erkennungsmerkmale. Beim Verbrennen zeigt die erstere das charakteristische Verhalten der vegetabilischen Fasern. Die Lösung in Kalilauge wird gelb, die der echten Seide farblos. Kunstseide wird von einer alkalischen, glyzerinhaltigen Kupferlösung[1]) nicht gelöst. Dieses Verhalten gestattet eine quantitative Trennung der künstlichen von der echten Seide. Unter dem Mikroskop erscheinen die Fasern regelmäßiger und dicker als die der Naturseide. Schließlich gibt eine Stickstoffbestimmung wertvolle Anhaltspunkte. Kunstseide enthält nur geringe Mengen (meist viel unter 1 Proz.), echte Seide dagegen ca. 18,33 Proz. Stickstoff.

Pauly-Seide (Glanzstoff) (D. R. P. 98642), hergestellt aus einer Zellulose-Kupferammoniaklösung, die unter Druck in die Spinnapparate gepreßt wird. Die austretenden Fäden koagulieren in der sie umgebenden Schwefelsäure.

Festigkeit der künstlichen Seiden:

Maulbeerseide mit 100 angenommen (Tussah 126):

Chardonnet-Seide	44 Proz.
Vivier-Seide	24 -
Lehner-Seide	68 -
Pauly-Seide	45—50 -

Breite der Fasern[2]), im Wasser liegend gemessen:

bei	Chardonnet-Seide im Mittel	45—60 μ	Maximum 100 μ
-	Fismes- - - -	40—80 μ	- 120 μ
-	Lehner- - - -	60—90 μ	- 135 μ
-	Gelatine- - - -	60—80 μ	- 85 μ
-	Pauly- (Seidenzellulose) - - -	40—50 μ	- 75 μ
-	echter - - -	9—15 μ	- 20 μ

Die Unterscheidung von echter Seide und Kunstseide gelingt am besten mit Jodlösung[3]) (Reagens: 1 K J in 100 H_2O gelöst und der Lösung Jod im Überschuß zugesetzt).

---

[1]) Herstellung der Lösung: 10 g Kupfervitriol werden in 100 g Wasser gelöst, 5 g reines Glyzerin hinzugefügt und darauf so viel Kalilauge, bis der anfänglich entstehende Niederschlag wieder gelöst ist (Färber-Ztg. 1894/95, 201).

[2]) K. Hassack, Österr. Chem.-Ztg. 1900, 1. Alle künstlichen Seiden quellen, in Wasser auf den Objektträger gebracht, ganz bedeutend auf und zeigen eine Dickezunahme von $^1/_3$—$^1/_2$ der Breite im trockenen Zustande. Echte Seide verändert sich nicht im Wasser.

[3]) Privatmitteilung von Prof. Dr. C. Hartwich.

Übersicht der zur Unterscheidung von Natur-

Reaktion	Chinarohseide	Tussahseide
1. Konzentrierte Kalilauge	wird gelöst schon bei leichtem Erwärmen	wird gelöst in der Siedehitze
2. 40-proz. Kalilauge	wird angegriffen bei 65°, löst sich vollkommen bei 85°	quillt bei 75°, löst sich bei 120°
3. Chlorzinklösung	klar gelöst bei 120°	klar gelöst bei 135°
4. Alkalische Kupferglyzerinlösung	löst sich schon bei gewöhnl. Temperatur in $^1/_2$ Std. auf	kaum merkbar angegriffen
5. Lösung von Kupferoxydammoniak	bis auf einen schleimigen Rest gelöst	nicht angegriffen
6. Ammoniakalische Nickellösung	löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch auf	auch beim Kochen nicht angegriffen
7. Fehlingsche Lösung	löst sich beim Kochen leicht auf	löst sich beim Kochen auf
8. Konzentrierte Salpetersäure	greift schon in der Kälte stark an, löst auf beim Kochen	
9. Chromsäure 20-proz.	löst sich in der Siedehitze	wird in der Siedehitze stark angegriffen, aber nicht gelöst
10. Millonsches Reagens	geben beim Kochen eine violette Färbung	
11. Jodlösung	starke Braunfärbung	schwache Braunfärbung
12. Diphenylaminsulfat	schwache Bräunung	stärkere Bräunung
13. Brucinsulfat	schwache Bräunung	
14. Geschmack	spröde	hart und scharf
15. Wassergehalt (Verlust bei 99°)	7,97 Proz.	8,26 Proz.
16. Wasseranziehung nach 43 Stunden	2,24 Proz.	5,00 Proz.
17. Verhalten bei 200° und Gesamtgewichtsabnahme	stark gebräunt, zerreibbar 11,15 Proz.	kaum verändert, schwer zerreibbar 11,21 Proz.
18. Aschengehalt	0,95 Proz.	1,65 Proz.
19. Gehalt an Stickstoff	16,60 Proz.	16,79 Proz.

und Kunstseide dienenden Reaktionen.

Chardonnetsche Kunstseide (Besançon)	Chardonnetsche Kunstseide (Spreitenbach)	Lehnersche Kunstseide	Paulysche Kunstseide	Vandura-Seide
quellen nur mehr oder minder unter schwächerer oder stärkerer Gelbfärbung			widerstehen am besten	
zeigen mehr oder minder Quellung und Gelbfärbung, ohne sich zu lösen				
klar gelöst bei 140°	klar gelöst bei 145°	klar gelöst bei 140°	klar gelöst bei 180°	
ohne jede Einwirkung				
bleiben auch in der Siedehitze vollständig unangegriffen				
auch beim Kochen nicht angegriffen				
bleiben vollkommen unangegriffen				
bleiben in der Kälte längere Zeit unverändert, lösen sich beim Kochen glatt auf				
lösen sich alle in der Siedehitze glatt auf				
zeigen auch beim Kochen keine Veränderung				
anfangs Bräunung, die bald in starke Blaufärbung übergeht			zeigt keine Veränderung	
starke Blaufärbung (Nitroreaktion)			keinerlei Färbung	
starke ziegelrote Färbung			keinerlei Färbung	
weich	weich	weich	sehr weich	
10,37 Proz.	11,17 Proz.	10,71 Proz.	10,04 Proz.	13,02 Proz.
5,64 Proz.	5,77 Proz.	5,97 Proz.	6,94 Proz.	
blauschwarze Färbung und verkohlt, schwer zerreibbar			braun gefärbt, sehr leicht zerreibbar	braun gefärbt, nicht verkohlt, sehr leicht zerreibbar, 18,76 %
43,65 Proz.	45,30 Proz.	37,27 Proz.	11,65 Proz.	
1,60 Proz.	1,03 Proz.	1,43 Proz.	0,096 Proz.	
0,15 Proz.	0,05 Proz.	0,07 Proz.	0,18 Proz.	

Echte Seide wird hellbraun bis gelbbraun;
Kollodiumseide wird schwarzviolett bis schwarz;
Gelatineseide wird dunkelviolett.

Bringt man die gefärbten Fasern dann in Wasser, so wird Kollodiumseide blau und bald farblos, während die beiden anderen die Farbe bewahren. Nach ca. 2 Stunden sind sie aber ebenfalls entfärbt.

Zur Unterscheidung der natürlichen von der künstlichen Seide (Chardonnet-, Lehner-Seide, Glanzstoff) empfiehlt A. Herzog (Zsch. f. F.- u. Textil-Chem. 1904, 259) die Prüfung im polarisierten Lichte: Die künstlichen Seiden zeigen Dichroismus, die natürliche nicht. Die mit verschiedenen Farbstoffen auf dem Uhrglase gefärbten Faserproben werden unter einem mit Nicol versehenen Mikroskope betrachtet. Beim Hin- und Herdrehen des gefärbten Präparates über dem Polarisator erkennt man den Dichroismus an der eintretenden Farbenänderung.

Vandura-Seide (Gelatine-Seide). Unter dieser Bezeichnung ist ein Erzeugnis nach dem Verfahren von A. Millar aus Gelatine und Formaldehyd bereitet worden. Die Fasern besitzen geringe Elastizität, brechen sehr leicht, zeigen Glasglanz und erweichen beim Erwärmen (werden deshalb durch ein Bügeleisen platt gedrückt). Dieser unvorteilhaften Eigenschaften wegen konnte sich das Produkt keinen Eingang in die Industrie verschaffen.

Süvern (Die künstliche Seide etc. Berlin 1900, Julius Springer) gibt vorstehende Übersicht der zur Untersuchung von Natur- und Kunstseide dienenden Reaktionen (s. S. 1242 u. 1243).

Über das Verhalten der „Viskoseseide“ gegen Reagentien und deren mikroskopische Prüfung berichten K. Süvern und F. Mach (Färber-Ztg. 1903, 54).

Untersuchung der Appreturmittel[1]).

Durch den Bleichprozeß werden die fremden Substanzen, welche der Faser von Natur aus zukommen oder im Laufe der Verarbeitung an ihr haften bleiben, entfernt. Das Gewebe verliert an Gewicht, wird lumpig, unansehnlich. Um den Gewichtsausfall zu decken und der Ware einen gewissen Griff und gefälliges Ansehen zu geben, wird sie der Appretur unterworfen. Die Operationen des „Zurichtens“ oder „Appretierens“ sind zweierlei Art.

---

[1]) Ausführlicheres siehe Depierre, Traité élementaire des apprêts etc. S. 464; Herzfeld, Die techn. Prüfung der Garne und Gewebe, 1896; Massot, Anleitung zur Appreturanalyse, 1900.

a) Die Gewebe werden mit verschiedenen Substanzen imprägniert; b) sie werden mechanischer Behandlung unterzogen.

Die wichtigsten Substanzen, welche zur Appretur benutzt werden, sind:

1. Weizen-, Kartoffel-, Reis-, Maisstärke; Mehl; Dextrin und andere Stärkepräparate wie Kollodin, Apparatin; arabischer Gummi, Traganth, Pflanzenschleim, Abkochungen von Flechten (isländisches Moos), von Algen (Karragheen, Agar-Agar u. a. m.); Leim, Gelatine. Diese Stoffe sollen die Gewebe hart und steif machen;

2. um Weichheit und Glanz zu erzeugen, benutzt man Öle (z. B. Türkischrotöl), Talg, Stearin, Paraffin, Seife, Wachsarten etc.;

3. hygroskopische Substanzen, wie Glyzerin, Ammonsalze, Chlormagnesium, Zinksalze u. s. w., die den harten Griff der mit Stärke u. dgl. imprägnierten Stoffe mildern sollen;

4. als eigentliche Beschwerungsmittel kommen Kaolin, Chinaclay, Kalk-, Baryt- und Bleisalze und Traubenzucker in Betracht;

5. um die Appreturmassen zu färben, verwendet man Ultramarin, Berlinerblau, Smalte, Ocker, Indigokarmin, künstliche organische Farbstoffe; ferner, um den Stoffen metallischen Glanz zu geben: Metalle oder Schwefelmetalle in Form feiner Pulver;

6. Tonerde und Magnesiumsalze, ferner Lösungen von Kautschuk u. dgl. dienen zum Wasserdichtmachen;

7. um Stoffe schwer verbrennlich zu machen, benutzt man vorzugsweise wolframsaures Natron, dann auch Ammonsalze (phosphorsaures Ammoniak), Borax, Magnesiumsalze, Silikate etc.;

8. Salizylsäure, Kampfer, Borsäure u. s. w. sollen Pilz- und Schimmelbildung verhindern.

Die meisten dieser Appreturmittel werden für baumwollene und gemischte, Baumwollfaser enthaltende Gewebe benutzt.

Für wollene Gewebe kommen Leim, Albumin, Dextrin, Stärke, Algen, Wasserglas etc. in Betracht.

Zum Appretieren der Seidenstoffe verwendet man Gummi (Traganth- und arabischen Gummi), Flohsamenschleim, Schellack, Gelatine etc.

Die Anwesenheit von Appreturmasse in einem Gewebe, ob sie nur einseitig aufgetragen oder die Faser durchdringt, ist bei einiger Übung unschwer zu erkennen, namentlich wenn man zur Untersuchung eine Lupe benutzt. Stäubt ein Gewebe beim Zerreißen, so deutet dies bereits das Vorhandensein größerer Mengen an fremden Stoffen an.

Zur chemischen Prüfung verfährt man folgendermaßen:

Feuchtigkeitsbestimmung. Ein abgewogenes Stück des zu untersuchenden Gewebes wird bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz ge-

trocknet. Da die trockne Faser begierig Wasser aufsaugt, muß das Abwiegen in gut verschließbaren Glasgefäßen vorgenommen werden.

Bestimmung der fremden Substanzen. Ein gewogener und gut getrockneter Abschnitt von zirka 25 qcm Größe wird bei Siedehitze mit einer Abkochung von Malz in destilliertem Wasser behandelt, dann gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Gewichtsdifferenz entspricht der Menge der fremden Substanzen. Es können nach dieser Behandlung allfällig vorhandene unlösliche Seifen zurückgeblieben sein. Man erhitzt deshalb nochmals mit verdünnter Säure, wäscht, trocknet und wiegt.

Um die Natur und ungefähre Menge der anwesenden Substanzen kennen zu lernen, wird das Gewebe mehrere Stunden mit Wasser gekocht. Die Verdickungsmittel, die löslichen Salze, die erdigen Bestandteile werden hierbei von der Faser entfernt. Die Flüssigkeit wird abgegossen und filtriert. Rückstand und Filtrat gelangen getrennt zur Untersuchung.

Prüfung des Filtrats. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade konzentriert. Geben einige Tropfen davon mit Jodtinktur versetzt eine blaue bis rotviolette Färbung, so ist dadurch die Anwesenheit von Stärke nachgewiesen.

Die stärker konzentrierte Lösung wird mit dem 2—3-fachen Volumen Alkohol vermischt, dadurch werden gewisse Salze, sodann Leim, Dextrin und Gummi gefällt.

Leim wird aus der wäßrigen Lösung auch durch Tanninlösung ausgefällt.

Da Gummi links, Dextrin rechts polarisiert, so läßt sich die Anwesenheit des einen oder des andern mit Hilfe des Polarisationsapparates entscheiden.

Wird eine wäßrige Gummilösung mit Bleiessig versetzt, so fällt Gummi aus. Enthält eine Lösung gleichzeitig Gummi und Dextrin, so fällt Bleiessig bei gewöhnlicher Temperatur Gummi, in der Wärme beide aus. Ist bei einem solchen Versuche kein Niederschlag entstanden und enthält die Flüssigkeit doch einen organischen Körper, so ist wahrscheinlich Carragheenmoos u. dgl. vorhanden.

Durch Erwärmen einer Probe der konzentrierten Lösung mit etwas Salzsäure auf dem Wasserbad und Prüfen mit Fehlingscher Lösung ist das Vorhandensein von Zucker zu erkennen.

Eine andere Probe wird zur Trockne verdampft und mit Kaliumbisulfat versetzt. Auftretender Akroleingeruch weist auf Glyzerin hin.

Untersuchung des Rückstandes. Dieser enthält die in Wasser unlöslichen Beschwerungsmittel, wie Gips, Baryumsulfat, Chinaclay u. s. f.

Die mineralischen Bestandteile der Appreturmasse werden in gewöhnlicher Weise durch Untersuchung der Asche ermittelt.

Prüfung auf Fett und Kolophonium. Man kocht einen kleinen Abschnitt mit Soda und filtriert. Durch Zusatz von Säure zum Filtrat entsteht eine auf der Oberfläche sich ansammelnde Schicht von Fettsäure, während bei Anwesenheit von Kolophonium sich ein Niederschlag von Silvinsäure bildet.

Zur quantitativen Fettbestimmung extrahiert man eine gewogene Probe im Soxhlet und bestimmt das Gewicht des Verdampfungsrückstandes.

L. Pierre empfiehlt folgenden Gang der Analyse (L. Pierre, Ann. Chim. anal. appl. 9, 8; Ch.-Centralbl. 1904, I, 763):

Zur Untersuchung von Appreturen, in denen die gleichzeitige Anwesenheit von Fett, Seife, Glyzerin, Gelatine, Stärke, Dextrin, Glukose, Chlormagnesium, Magnesiumsulfat, Chlorzink, Zinksulfat, Kaolin, Talk, kohlensaurem Kalk angenommen werden kann, kann folgendes Verfahren eingeschlagen werden.

Man trocknet 30 g Substanz in gewogenem Becherglase im Trockenschrank, zieht das Fett durch wiederholtes Durchrühren mit Petroleumäther aus und filtriert durch ein kleines Filter. Den Rückstand kocht man mit 95-proz. Alkohol aus und filtriert durch das gleiche Filter. In Lösung gehen Seife, Glukose, Glyzerin, $MgCl_2$, $ZnCl_2$. Man verjagt den Alkohol, löst in Wasser, zersetzt die Seife durch Salzsäure und löst die Fettsäuren in Äther. Die wäßrige Lösung füllt man zu 250 ccm auf, bestimmt in 50 ccm Mg als Pyrophosphat, in anderen 50 ccm das Zink als Sulfid. Glyzerin wird durch die sirupöse Beschaffenheit des Abdampfungsrückstandes angezeigt und in 100 ccm wie in Wein bestimmt. In den noch übrigen 50 ccm bestimmt man die Glukose mit Fehlingscher Lösung. Im Rückstand der mit Alkohol behandelten Masse zieht man durch kaltes Wasser Dextrin und Sulfate aus, sofern die Stärke nicht als Kleister vorliegt. Dextrin wird durch Kochen mit Salzsäure invertiert, Mg und Zn wie üblich bestimmt. Im Rückstand wird die Stärke ebenfalls in Zucker übergeführt, Kalk als Oxalat bestimmt. Wasser, SiO_2, Al_2O_3 bestimmt man in einer besonderen Probe. Das Wasser durch Trocknen von 5 g bei 110° bis zur Gewichtskonstanz, die beiden anderen nach Aufschließung mit $NaKCO_3$. Auf Gelatine prüft man den wäßrigen Auszug durch Tannin. Man bestimmt sie durch Umrechnung des nach Kjeldahl in 2 g Substanz ermittelten Stickstoffgehaltes der Probe mal 6,5. Chlormagnesium wird als $MgCl_2 . 6H_2O$, Magnesiumsulfat als $MgSO_4 . H_2O$ eingesetzt, Kaolin als $2SiO_2 . Al_2O_3 . 2H_2O$, Talk als $3MgO . 4SiO_2 . H_2O$.

Namen- und Sachregister.

Zur Beachtung:

Wo keine Bandnummer gegeben ist, bedeuten die Seitenzahlen solche des ersten Bandes.

Die „neue Rechtschreibung" verfährt in bezug auf wissenschaftliche und technische Bezeichnungen teils phonetisch, teils etymologisch. Irgend welche Konsequenz ist nicht durchgeführt, und in verschiedenen Werken aus neuester Zeit finden sich in obiger Beziehung ganz abweichende Schreibarten. Bis heut ist das tatsächlich noch der willkürlichen Auswahl jedes Schriftstellers, bezw. jeder Redaktion überlassen. Es konnte selbstverständlich auch im vorliegenden Werke eine überhaupt nirgends vorhandene Konsequenz in der Schreibart nicht erzielt werden und es muß ersucht werden, die folgenden Angaben zu beachten, um sich in den Registern zurechtzufinden.

Die Umlaute, gleichviel ob z. B. ae oder ä geschrieben, finden sich gleich hinter den reinen Lauten, also z. B. Äther nicht hinter Ad–, sondern hinter As–.

Wegen der Inkonsequenzen der neuen Rechtschreibung wird man öfters Worte unter *c* und *k*, oder *c* und *z*, oder *t* und *th* u. s. w. aufsuchen müssen. So schreiben wir z. B.: Naphtha, Naphthalin, Naphthol, aber Phtalsäure etc.; Zitronensäure, aber Citratmethode u. s. w.; Kurkuma, aber Cochenille; Acetylen, aber Glyzerin.

Namenregister.

Wo zwei oder mehr Autornamen zusammen zitiert werden, ist dies in der Regel im Register nur bei dem ersten Namen zu finden, also in Zweifelsfällen (weil zuweilen die Namen in anderer Reihenfolge stehen) auch bei den anderen Namen nachzusehen. So findet man z. B. Beilstein u. Grosset. oder Beilstein u. Jawein nur unter Beilstein, nicht unter Grosset oder Jawein.

Einige Autornamen finden sich auch im Sachregister, z. B. Bunte-Bürette, Fehlingsche Lösung.

Abbe III, 115. 723.
Abel III, 21. 31. 45. 109. 111.
Ackermann II, 391. III, 688.
Ackroyd 375.
Adam 633.
Adamkiewicz III, 758.
Affelder II, 241.
Agniar u. da Silva III, 629.
Ahrens u. Hett 321.
Ahrens 322. II, 707.
Aisinmann III, 2. 44.
Alberti u. Hempel 307. 312. 319. III, 400, 436.
Albright u. Wilson II, 415.
Alexander II, 259. III, 339. 344. 345.
Alexejeff III, 886.
Allen 369. 375. 376. 377. II, 761. 770. 779. 786. III, 38.
Allens II, 415.
Allhausse III, 1170.
Allihn III, 496. 558. 559. 569. 856. 857.
Almén II, 774.
Alt, Eberhard u. Jaeger 124. 160.
Alt 571.
Altmann, Paul 63.
Altschul, Caro und Wolff II, 709.
Amagat 739.
Amagat u. Jean III, 155.
Amsel II, 805.
Amsler, Laffon u. Sohn 607. 739. 743. 745. 757. 760.
Amthor III, 582. 604. 614. 627. 628. 641.
Andreasch III, 733.
Andrews 57. 279.
Andrlick u. Hranicka III, 404.
Anger II, 43.
Angerstein 16. II, 764.
Anschütz II, 732.
Appert u. Henrivaux 663.
Arata III, 616.
Archarow 945. 946.
Arens 946. 953.
Arndt 215. III, 480.
Arnold 311. II, 383.
Arnould 323.
Aron 596. II, 831.
d'Arsonval 203.
Aspinwall II, 511.
Atterberg 389. II, 383. 449.
Aubry III, 675.
Aubry u. Prior III, 672.
Auchy II, 67. 85. 86.
Auerbach 567. II, 764.
Augenot II, 92.
August 920.
Autenrieth u. Windaus 439.
Avery u. Beans II, 809.

Bach II, 325. III, 746. 956.
Bachem II, 519.
Bäckström II, 299.
Bader II, 778.
Baedecker und Brügelmann II, 300.
Badische Anilin- und Sodafabrik III, 997. 1003. 1012. 1032. 1034. 1043. 1053. 1062. 1063. 1064. 1065. 1077. 1081. 1082. 1084. 1086. 1172.
Bailey III, 829.
Bajic III, 580.
Balland und Maljean III, 744.
Balling II, 46. 129. 144. 154. 167. 176. 204. 206. III, 414. 499. 523. 534. 543. 677. 680. 681. 687. 694.
Bamberger, H. II, 711. 712. 713. 717. III, 953.
Bamberger u. Hellwig III, 911.
Bamberger u. Müller III, 911.
Bamberger, E. III, 957.
Bannow II, 264. 747. 748: s. Kraemer u. Bannow.
Bardet III, 581.
Bärenfänger II, 632.
Barfoed III, 248.
Barnstein II, 447.
Barth III, 604. 612. 626. 637. 638. 649. 650. 656. 671. 672.
Barthe III, 640.
Bärwald II, 285.
Bartel III, 700. 733. 742.
Baskerville II, 54.
Baskerville u. Miller 318.
Basse u. Selve II, 340.
Basset II, 766. III, 930.
Battegay III, 965.
Baucke II, 813.
Baud 618.
Baudouin III, 180. 206.
Bauer III, 519. 520. 524. 534. 544.
Bauer, F. W. II, 752.
Baumann 105. 144. 150. 157. 486. 487. 488. 512. 513. 915. III, 392. 395. 404. 406. 446. 447. 448. 459.

Baumann u. Schotten III, 18. 19.
Baumann u. Horn III, 400.
Baumé 178. 179. 180. 182. 185. 352. Tabelle für das B.-Aräometer 182. 352.
Baumert u. Bode III, 496. 498. 521.
Baur 170.
Baur-Cramer-Schoch 676.
Bauschinger 750. 759.
Bayeau III, 659.
Bayer 530. 619. 630. 631. III, 846.
Bayer (Farbenfabriken vorm.) III, 1001. 1003. 1008. 1009. 1010. 1016. 1020. 1021. 1024. 1025. 1026. 1027. 1028. 1029. 1030. 1032. 1034. 1038. 1039. 1045. 1047. 1050. 1060. 1061. 1062. 1068. 1072. 1076. 1085. 1086.
Bechi III, 180.
Beck 111. 178. 182. 183. 721.
Becker 391.
Beckert II, 1.
Beckmann III, 370.
Beckmann u. Brüggemann III, 579.
Beckurts 306. 307. 332. II, 777. III, 289. 308.
Beckurts u. Brüche III, 267. 279.
Beebe II, 259.
Beger II, 448.
Behrend u. Wolfs III, 498. 525.
Behrend III, 499.
Behrens II, 769. III, 753. 757. 760. 1224.
Beilby 558. III, 76.
Beilstein u. Grosset 627. 628.
Beilstein u. Jawein II, 325. 956.
Bein 293. 348.
Beißenhirz III, 887.
Belelubsky 758.
Benedict 20. II, 141.
Benedikt u. Zsigmondy III, 263.
Benedikt u. Ulzer III, 1. 730. 731.
Benz II, 362.
Berdel 597. 599.
Berg 134. III, 238.
Bergé u. Reychler II, 722.
Bergmann 56. 58. II, 472.
Beringer II, 229. 260.
Berliner Aktiengesellschaft III, 998. 1009. 1020. 1028. 1034. 1045. 1076. 1077. 1085. 1086.
Berlinerblau III, 638.
Bernheimer u. Schiff 566.
Bernthsen III, 800.
Berry 376.
Berthelot 253. 257. II, 548. 560. 564.
Berthier u. Thompson 485.
Bertrand 375.
Berzelius 367. 368. 646. II, 55. 56. 348.
Bettel II, 113.
Bettendorf 376. 379. III, 820.
Beutell 57. 58.
Bevan u. Cross 79; s. Cross.
Bianchi II, 484.
Biehringer II, 751.
Biehringer u. Busch III, 901.
Biewend II, 177.
Biltz 126.
Binz III, 1181.
Binz u. Bertram III, 1182.
Binz u. Rung III, 1182. 1183. 1184.
Bird 379.
Bischof, C. 582. 583. 590. 609.
Blacher 840. 845. 846.
Blair II, 44. 55. 102.
Blarez 78.
Blank u. Finkenbeiner III, 940. 943. 947.
Blattner 492. 521. 692. III, 478.
Blattner u. Brasseur 283. 284. 321. 323. II, 439.
Bleier 63. 103. 169. 916.
Bloch III, 514.
Blondel III, 915.
Blum 622. II, 10. 44. 52. 86.
Boam II, 302.
Brasson u. Nölting III, 905.
Bock II, 164.
Böckmann 15. 19. 81. 115. 150. 233. 277. 295. 309. 311. 313. 314. 388. 402. 404. 406. 409. 459. 461. 466. 473. 475. 513.
Bode II, 484.
Bodländer 169. II, 786.
Bohlig 311. II, 391.
Böhme 732.
Bohn III, 1064.
Böhringer III, 832.
Bolley 4.
Bömer III, 190. 191.
Bondonneau III, 511. 514.
Boot III, 458.
Borgmann III, 598. 604. 612. 620. 648.
Borgmann u. Junk II, 513. 514.
Börnstein u. Kleemann II, 761.
Bornträger 109. II, 352. 354. III, 866.
Bornträger u. Paris III, 657.
Borral II, 788.
Borsig II, 79.
Boschan II, 538.
Böttcher, O. 861. 901. II, 380. 390. 406. 409. 413. 428. 445.
Böttger II, 18. III, 506.
Bottler II, 816.
Bourcart III, 795.
Boussingault II, 357.
Boyen, E. v. III, 66. 75.
Boyer 311.
Bradbury 200.
Brand II, 179. III, 641. 685. 690. 695. 697.
Brandt 316. III, 1165. 1166.
Brauer III, 675.
Bredig u. Winkelblech 70.
Breindl III, 223.
Breinl III, 1193. 1201.
van Breukeleeven 307. II, 439.
Breyer u. Schweitzer 532.
Bridgman II, 7.
Brinck u. Hübner 607.
Britton II, 68.
Brix III, 414, 415.
Brochet u. Cambier III, 936. 942.
Brogniart 596.
Brönner III, 998.
Brooke, Simpson u. Spiller III, 1033. 1034.
Brooks III, 872.
Brown II, 52. 84.
Brown u. Heron III, 516.
Browning III, 1148.
Browning u. Howe 440.
Brownsdon II, 503.
Brügelmann 278.
Brühl III, 1186. 1190.
Bruhn u. Tschirch III, 129.
Bruhns 439. III, 404.
Brumme-Lôbejûn III, 414. 452.
Brunck 217. 292. II, 282. 572.
Brunner 615.
Brylinski III, 987. 1164. 1165. 1166. 1170. 1182. 1183. 1184.
Buchanan II, 795.
Bücheler III, 519. 528. 538.
Buchner 422. III, 238.
Büchner II, 830. 836.
Bueb 557. 563. 570. II, 677.
Bühler 322.
Buisine III, 239.
Buisson III, 480.
Bullnheimer 293. II, 30. 349.
Bunsen 3. 53. 217. 233. 238. 384. 485. 490. 505. 509. 510. 892. 912. II, 424. 561. 572. 547. 639. 654. 655. 804. 814. 822.
Bunsen u. Roscoe III, 986.
Bunte 152. 158. 218. 910. II, 548. 549. 554. 556. 560. 562.

564. 566. 571. 573. 580. 589. 620. 662. 836.
Bunte u. Eitner II, 693.
Buntrock III, 1240.
Burchartz III, 222.
Burschell 566. 568. II, 674.
Butjagin 934.

Calderon III, 845.
Campari 530.
Campbell u. Andrews II, 77.
Campredon II, 97. 98. 132. 134. 358.
Candlot 767.
Candussis III, 916.
Cappadow 385.
Carius III, 38. 328. 338.
Carles III, 864.
Carnegie II, 36.
Carnelley 404, 454.
Carnot 530. II, 74. 78. 155. 311.
Caro, N. II, 709. 720.
Carpenter 267.
Carpenter u. Helps II, 658.
Carpenter u. Linder 339. II, 702.
Cartier 181. 183.
Caspari 525. 528.
Cassella III, 1002. 1005. 1007. 1008. 1013. 1018. 1023. 1025. 1029. 1031. 1033. 1038. 1049. 1066. 1068. 1070. 1073. 1075. 1076. 1084. 1085.
Castner 561.
Cazeneuve u. Cotton III, 595. 617.
Cedercreutz II, 716; s. a. Lunge u. Cedercreutz.
Chance-Claus 444.
Chancel 266. 617.
Chapman III, 800.
Chardonnet III, 1240.
Charpentier II, 134.
Chenel II, 490.
Chlopin 910. 912.
Christomanos 414.
Claassen III, 387. 411. 414. 424. 436. 440. 441.
Clamond II, 190.
Clar u. Gaier 391. 393.
Clark 203. 277. 284. 776. 778. II, 80. 226. 295.
Clarke II, 266.
Clarkson 11. II, 7.
Classen 39. 125. 150. 288. 595. II, 34. 168. 170. 172. 178. 188. 191. 193. 194. 196. 257. 265. 295. 307. 315. 316. 328. 722. 805.
Claudon u. Morin II, 757.
Claus 444. 446.
Clauser III, 945.
Clayton III, 1032. 1033. 1085.
Clennel 559.
Clerget III, 442. 443. 444. 447.
Clowes 941. III, 938.
v. Cochenhausen III, 1155. 1160. 1168. 1186. 1192. 1193. 1194. 1195. 1197. 1199. 1203. 1204. 1207. 1208. 1211. 1213.
Coffignier II. 799, 826.
Cohn II, 764.
Cohn, A. T. 66.
Coleman III, 92.
Collardeau III, 989, 1208.
Colman u. Smith II, 634.
Cone, 289.
Conrad 132.
Contat 123. 384. 486. II, 35. 39.
Cooke II, 683.
Coquillion II, 573.
Cordes, Hermann u. Co. III, 18.
Corleis 289. II, 57. 58. 357.
Cortrait III, 438.
Councler III, 698. 1195.
Courtonne III, 413.
Crafts II, 761.
Craig 659. III, 947.
Cramer, C. 828.
Cramer, E. 928; s. Seger u. Baur.
Cramer u. Hecht 198.
Crato 108.
Crell 207.
Creuse III, 876.
Creydt III, 444. 447.
Crismer 139.
Croissant u. Bretonnière III, 1083.
Cross u. Revan 630.
Crotigno II, 270.
Crum 150, 316.
Cunasse III, 913.
Curtius u. Pulvermacher III, 945.
Curtmann III, 801.
Cushman 53.

Dafert III, 516.
Dahl III, 924. 1007. 1032. 1071. 1076. 1078.
Dalican III, 226. 227.
Däschner III, 14. 63.
David III, 187.
Davidis III, 985.
Davidsen III, 457.
Davies II, 795.
Davis 336. II, 736. 737. 738.
Davis u. Lucas II, 764.
Dawson III, 1182.
Dawydow 376.
Deacon 476. 484. 495. 499. 502. 521.
Debray 622. II, 138. 142.
Defren 928.
Degener 855. 870.
Dehne III, 389.
Delbrück u. Munsche III, 522.
Delbrück (s. a. Märcker) III. 523. 535. 543.
Demsky-Morawski III, 114.
Denigès 508. II, 305. 753. III, 834. 877.
Dépierre III, 1155. 1244.
Desaga 60. 163. 175. 430. 461.
Desbourdeaux 489.
Descroizilles 3. 458. 459.
Desmoulière III, 655; s. Portes.
Désortiaux II, 486.
Deutsche Gold- u. Silberscheide-Anstalt 197.
Devarda II, 391. 445. III, 634. 635.
Deville 39. II, 64. 556. 602. 604. 644. III, 931.
Deville u. Debray II, 169. 170.
Dewar 187. III, 227.
Diamant 532.
Diehl II, 260.
Dieterich 94. III, 265. 266. 267. 268. 269. 271. 272. 274. 275. 276. 278. 279. 288. 289. 290. 292. 294. 299. 304. 305. 306. 307. 309. 310. 311. 313. 314.
Diethelm 58.
Dietrich 146. 147. 148. 150. 170.
Dillner III, 761.
Dittmar II, 85.
Dittmar u. Fawsitt III, 833. 951.
Dittrich u. Hassel II, 798.
Ditz II, 782.
Ditz u. Cedivoda II, 782.
Ditz u. Clauser II, 786.
Ditz u. Knöpflmacher 519.
Ditz u. Margosches 139.
Divers 340. II, 698.
Dobbin 441. 442. 452 471.
Dobriner u. Schranz 398. 439. III, 891. 897.
Dollfus III, 1193; s. a. Lepetit.
Domke 348.
Donath 379. II, 83. III, 57. 1191. 1192. 1206.
Donath u. Jeller II, 9.
Donath u. Margosches II, 674. III, 60.
Donath u. Mayrhofer III, 253.
Donath u. Pollak II, 683. 701.
Donath u. Schöffel II, 42. 43.
Donath u. Strasser III, 1177.
Döring II, 155. 156.
Dormeyer II, 448.

Dragendorff III, 582. 691.
Dreaper III, 826.
Dreefs II, 447. III, 522.
Dreher III, 1089.
Drehschmidt 232. 566. 567. 568. II, 558. 561. 564. 565. 574. 580. 590. 623. 626. 627. 632. 633. 634. 662. 664. 667. 673. 719.
Drenckmann III, 400. 477. 488.
Drewsen II, 324. III, 956.
Drinkwater 424.
Dubosq 927.
Dufty II, 55.
Dulong 252.
Dumas 163. 166. II, 639.
Dümmler, K. 601. 609.
Dumont III, 829.
Dunstan III, 800.
Duparc II, 347. 706.
Dupasquier 824.
Dupont III, 483.
Dupré 321. II, 170. 472. 474. 501. III, 1171.
Dupré u. Korn 441.
Dupré u. Kupffer 107.
Durand u. Huguenin III, 1004. 1024. 1066. 1070. 1071. 1072. 1073. 1076.
Dürkes 538.
Dyson II, 683. 684. 685.
Durst III, 519.
Dürsteler III, 1090.

Ebeling 387.
Ebell II, 519.
Eberle III, 1204.
Ebertz III, 519.
Eckelt II, 723.
v. Eckenbrecher III, 494.
Eckert 821.
Eder u. Valenta III, 331.
Effront III, 525. 528. 529. 538.
Eger III, 42.
Egger III, 648.
Eggertz II, 64. 66. 67. 68. 75. 89. 99. 104. 212.
Egleston II, 231.
Ehrmann II, 177.
Eichhorn 184.
Eisenlohr III, 46. 71. 73.
Eitner III, 721. 729. 732.
Eitner u. Keppeler II, 719; s. Bunte.
Ekroos u. Keller III, 301.
Eliasberg 278.
Elliott 358. II, 726.
Elliott u. Storer II, 323.
Elsner III, 1224.
Elster II, 630.
Emmerich, Friedländer u. Herter 951.
Emmerling 804.
Emmerton II, 44.
Endemann II, 773.
Engel 92. III, 1170.
Engels II, 295. 350.
Engler II, 559. III, 1. 10. 11. 14. 25. 30. 37. 38. 50. 52. 54. 57. 92. 99. 100. 106. 114. 132. 137. 161.
Engler u. Dieckhoff II, 786.
Engler u. Jezioranski III, 5.
Engler u. Kast III, 2.
Engler u. Wild 925.
Erck 321.
Erdmann 57. 58. III, 1193.
Erdmann, H. 365.
Erdmann u. v. Unruh II, 716.
Erdmenger 748.
Erdmenger u. Mann 731.
Erhard u. Schertel 197.
Erismann 768. 909. 946.
Erlenmeyer 557.
Eschka 248. 428. 429. II, 175. 177. 557. III, 52.
Eschweiler III, 938.
Escosura II, 178.
Etard u. Lebeau II, 206.
Ettling 227.
Etz II, 282.
Evans II, 623.
Evers II, 530.

Fabre 532. III, 865.
Fahlberg II, 317. III, 846.
Fahlberg u. Iles 277.
Fahrion II, 530. 531. III, 189. 727. 728.
Fairley II, 623.
Faiszt u. Knauß 778.
Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning s. Höchst.
Farnsteiner III, 188. 404. 875.
Farnsteiner, Buttenberg u. Korn 815. 856.
Faunce II, 267.
Fecken-Kirfel III, 746.
Fehling s. Sachregister.
Feichtinger 693. 767.
Feld 199. 440. II, 634. 671. 672. 674. 675. 676. 685. 686. 705. III, 466.
Feldhaus 556. III, 963.
Fels II, 529.
Fendler III, 321.
Fenton 415.
Fernandez-Krug II, 228. 260. 261. 271. 274.
Ferreira da Silva III, 655.
Fesca 892.
Fessel 105.
Fiebing III, 713.
Filsinger II, 791.
Filsinger u. Elsner 79.
Finkener, 134. 530. 539. II, 28. 145. 168. 181. 195. 218. 219. 222. 228. 234. 235. 236. 238. 244. 279. 286. 290. 298. 299. 308. 311. 312. 313. III, 73. 139. 140. 142. 216. 227.
Finkener-Turm II, 235.
Finsler III, 223.
Firbas III, 384.
Fischer 348. III, 894.
Fischer, B. u. Philipp 79.
Fischer, C. II, 542. 827.
Fischer, E. II, 226.
Fischer, F. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 213. 214. 215. 216. 221. 233. 240. 242. 244. 250. 252. 253. 299. 880. III, 40. 92.
Fischer, Th. II, 327.
Fischer u. Stromeyer II. 336.
Fischern III, 543.
Fischli 626.
Flajolot II, 218.
Flath 292. II, 251.
Fleck 804.
Fleischer 178. 179. 418. 530. 902.
Fleitmann II, 340.
Fleming-Stark 503.
Fletcher 192. 416. II, 110.
Fodor 935. 938. 939.
Fogh 510.
Föhr II, 285.
Fontaine III, 484.
Forchhammer 596.
Fordos u. Gélis 555. 556. 561. 562. 570.
Forestier II, 815.
Formánek III, 331. 1149. 1151. 1152. 1154.
Formánek u. Laxa III, 653.
Formenti II, 716.
Forster II, 56.
Förster 81. 132. 310. 311. 321. 648. 650. 652. II, 383. 385. 424. 430. 432. 439. 442. 460. III, 472.
Förster u. Jörre 510.
Förster u. Mylius 91. 648. 650. 653.
Fournier 277.
Fowlis 563.
François II, 790. III, 893.
Frank, A. 529 647.
Frank, A. R. III, 1182.
Frank, F. II, 746. 751. 754. 755. 759. III, 66.

Frank u. Marckwald III, 317, 318.
Fränkel II, 723. III, 959. 1239.
Frankenheim u. Leykauf III, 1224.
Frankland u. Armstrong II, 631.
Franz II, 367. 373. III, 935.
Frauenhofer III, 1148. 1149.
Freitag II, 635.
Frerichs 863.
Fresenius, H. 285.
Fresenius, R. 104. 114. 207. 276. 277. 288. 293. 297. 309. 474. 484. 518. 525. 551. 570. 621. 622. 667. 823. II, 25. 130. 139. 179. 180. 181. 188. 200. 204. 216. 225. 228. 248. 260. 261. 266. 268. 273. 275. 281. 282. 285. 295. 308. 317. 325. 353. 375. 396. 415. 419. 433. 445. 467. 620. III, 402. 821. 956.
Fresenius, R. u. W. 762.
Fresenius Th. W. 772. III, 571. 580. 588. 598. 604. 612. 620. 624. 626. 627. 650. 656. 657. 662. 663.
Fresenius, H. u. Bayerlein 307. II, 439.
Fresenius und Beck 266. 267. 268.
Fresenius u. Bergmann II, 332.
Fresenius, W. u. Grünhut III, 941. 947.
Fresenius u. Hintz II, 82. 352.
Fresenius, H. u. Makin II, 786.
Fresenius u. Will 485. II, 30.
Freudenberg 554.
Freytag 320.
Fricke 310. 312.
Friedel II, 353.
Friedel u. Crafts II, 761.
Friedheim 506. 667. II, 542.
Friedländer III, 1239.
Friedländer u. Schick III, 1061.
Friedrichs 152.
Fritsch 28.
Fritschle II, 353.
Fritzsche 948. II, 600. 601. 1168.
Fromm II, 321.
Frühauf u. Ursic III, 628.
Frühling 689. III, 389. 398. 442. 471. 472.
Fuchs 170. 184. 269. 324. 360. 418. 918.
Fuchs u. Schiff II, 711. 712. 824.
Fueß 576.
Fürstenau 391.
Gabriel II, 453.
Gadamer III, 294. 305. 384.
Galbraith II, 82.
Gall II, 721. 724.
Galletti II, 317.
Gans 892. II, 141. III, 20. 100.
Gantter 310.
Gardner, North u. Naylor 120.
Garnier 522.
Gary 614.
Gasch II, 633. 674.
Gastine 931.
Gauntlett u. Desbordes 196.
Gautier 940.
Gawalowski 15. 18. 61. 79. II, 762. 764.
Gay-Lussac 3. 458. 485. 506. 507. 510. 530. 556. II, 132. 134. 135. 139. 141. 142.
Gayon u. Dubourg III, 638.
Gehe & Co. III, 267. 279.
Geigy III, 1001. 1004. 1024. 1026. 1030. 1033. 1036. 1037. 1038. 1045. 1047. 1050. 1068. 1072. 1083. 1084. 1086.
Geisel III, 960.
Geißler II, 7. 423.
Genieser III, 459.
Georgevics III, 982.
Gerlach 179. 180. 181. 182. 455. II, 364. 368. 369. 377. 378. III, 259.
Gerland III, 1162. 1166.
Gerster 391.
Gerstner II, 57. 59.
Gesellschaft für chemische Industrie III, 1020. 1022. 1043. 1047. 1053. 1086.
Gibbs II, 18.
Gilbert 321. 322. 533. 658. II, 353. 439.
Gildemeister III, 368.
Gildemeister u. Hoffmann III, 377.
Giles u. Shearer 304.
Gintl 126. 366. 384.
Girardin III, 1155. 1158.
Girond II, 657. 661.
Gladding III, 119. 121. 122. 248. 249.
Glaser 66. 72. 74. 76. 92. 93. 94. 114. II, 417. 425. 445. III, 627.
Glaser u. Mühle III, 627.
Glasmann III, 884.
Glinsky-Lebel III, 20.
Glücksmann 91.
Gmelin II, 56.
Gnehm II, 797. III, 840. 878. 1056. 1215. 1232. 1233.
Gnehm u. Blumer III, 1234.
Gnehm u. Kaufler III, 940. 953.
Göckel 41. 47. 50. 53 58. 123. 160. 172. 177. 178. 184. 185. II, 59.
Golaz 257.
Goldberg II, 751.
Goldberg u. Naumann 92.
Goldenberg, Geromont & Co., III, 866. 868.
Goldmann III, 843.
Goldschmidt II, 159.
Gooch s. Gooch-Tiegel.
Gooch u. Gruener II, 309.
Gooch u. Peters 119.
Goodman 728.
Goering II, 154.
Görz II, 121. 148.
Gotthelf 378.
Gouthière II, 357. 358
Gowan 311.
Graf III, 689.
Graefe II, 557. 560. III, 73. 74.
Gräger 278.
Graham-Otto 508.
Grandeau 104; s. Schlösing.
Grandmougin III, 1168.
Graves III, 1089.
Grebe III, 1149.
Gregor III, 278.
Gregor u. Bamberger III, 267.
Gréhaux 942.
Grete II, 400. III, 851.
Griesheimer chemische Fabrik 360.
Grieß 340. 364. 365. 380. 794. 873.
Grittner 842. 845.
Grobecker III, 676.
Grodsky u. Kraemer III, 834. 931.
Gröger 105. 126. 135. III, 438.
Grosjean III, 866.
Großmann 280. 415. 438. III, 93. 1162. 1177.
Großmann, H. III, 955.
Gruber, M. 951. II, 778.
Grueber, von II, 418. 419.
Grundmann 904.
Gruner 248.
Grünhut 398. III, 615. 624. 649. 650. 657. 663. 847. 848; s. a. Fresenius.
Grützner III, 941.
Gülcher II, 190.
Günnermann III, 472.
Gunning II, 383. 386. 433. 434. 449. III, 487.
Günther II, 322. III, 802. 832.
Gurlt II, 795.
Guthrie III, 800.

Guttmann, O. II, 471. 486. 488. 510.
Gutzeit 367. 376. 377. 378. 379. 422. II, 467. III, 257. 264.
Guyard II, 39.
Györy II, 300.
Gyzander 625.

Haas III, 689. 761. 856.
Haber II, 586.
Haber u. Oechelhäuser II, 600. 723.
de Haën 434. 557. 568. 569. 570. II, 209. 353. 674.
Hagen 306.
Hager 268. 379. 421. 530. III, 818. 1215.
Hahn 403.
Halenke II, 399. III, 636.
Halenke u. Möslinger III, 604. 606. 621. 662.
Halle III, 72. 73.
Hallensleben 196.
Halphen III, 180. 181.
Hamberger II, 822.
Hammer III, 855.
Hammerschmidt II, 716. 717. III, 444.
Hammerstein III, 830.
Hampe 106. II, 20. 44. 65. 71. 141. 142. 202. 215. 216. 217. 218. 223. 224. 225. 228. 230. 232. 246. 260. 261. 269. 271. 274. 277. 281. 310. 337. 359.
Hanamann II, 401.
Hanausek III, 1239.
Hanekop II, 719.
Hanofsky II, 535.
Haradas 763.
Harries III, 321. 345.
Hart u. Crossdale 105.
Hartley 104.
Hartlieb u. Rossi 784.
Hartmann u. Braun 202.
Hartwich III, 1215. 1216. 1217. 1218. 1237. 1241.
Hase 25. II, 113. 193.
Haselhoff 789. 847. 884.
Hasenclever 499.
Hassack III, 1241.
Haßreidter u. Prost 288. 290. 291.
Hasterlik III, 616.
Hatchet u. Arny 926.
Hattensaur 388.
Haubensack, III, 301.
Hauenschild 688. 762. 767.
Hauffe II, 419.
Häußermann II, 754. III, 902.
Hawliczek 435.
Hayduck III, 547. 548. 549. 672. 673.
Haywood II, 809.
Hazewinkel III, 1162.
Hazura III, 178.
Heath 429. II, 199. 213.
Hebebrandt II, 401.
Hecht 198. 199.
Hedebrand III, 690.
Heermann III, 966. 1152.
Hefelmann III, 641. 655. 847. 848.
Hefner v. Alteneck II, 652.
Hehner 367. 375. 376. 378. 383. 859. 860. III, 169. 254.
Hehner u. Mitchell III, 178. 179. 187. 188.
Heidenhain III, 868.
Heidenreich 276. II, 295. III, 672.
Heim 947.
Heine II, 212. 260.
Heinemann III, 969.
Heinicke 579.
Heintorf II, 276. 277.
Heintzel 748. 749.
Heinzelmann III, 525.
Heinzerling II, 517.
Heinzerling u. Pahl III, 361. 363.
Heisch u. Folkard 197.
Heise III, 618.
Helbing u. Passmore II, 786.
Helck II, 611.
Helfers III, 46. 71.
Hellich 321. II, 472.
Hempel 120. 164. 169. 199. 214. 227. 242. 257. 642. II, 29. 63. 294. 561. 563. 566. 567. 580. 624. 736. 756.
Hempel u. Dennis II, 564.
Hempel u. Kahl II, 707. 723.
Hempel u. Scheffler 642.
Hempel, Höhnel u. Glaser 277.
Henderson III, 76.
Henneberg II, 453.
Henriques 142. III, 164. 318. 333. 342. 347. 348. 354. 355. 356. 357.
Heraeus 39. 199. 202. 203. 412.
Herapath 626.
Herles III, 389. 396. 470.
Hermann, P. 192.
Herpin II, 196.
Heron III, 672.
Herrmann III, 414. 434.
Herting 275. 276. 292. 560. II, 85. 96. 813.
Herz 292. III, 648. 886.
Herzberg III, 750. 760. 761.
Herzfeld III, 385. 386. 390. 391. 392. 397. 398. 402. 406. 408. 409. 410. 437. 442. 443. 444. 446. 447. 454. 455. 471. 478. 571. 584. 1215. 1219. 1244.
Herzfeld u. Dammüller III, 444.
Herzog III, 434.
Herzog, A. III, 1224. 1240. 1244.
Herzog, E. III, 1240.
Heß II, 171. 494. 496. 497.
Heß u. Prescott III, 859.
Hesse 953. II, 774. III, 542. 815.
Hett u. Ahrens III, 239.
Heumann II, 842. III, 1082.
Heusler II, 734.
Heusler u. Herde II, 770.
Heußler III, 38.
Heyden III, 846.
Heyer III, 468.
Hielbig III, 301. 814.
Hiepe II, 243.
Hilgard 531.
Hilgenstock II, 392.
Hilger 424. 934. III, 592. 800.
Hilger u. Ley III, 633.
Hillebrand 659. 713. II, 84.
Hiller III, 406. 407. 447. 448. 449.
Himly 874.
Hinmann 107.
Hinsberg u. Keßler III, 907.
Hintz III, 834.
Hirsch 88. 325.
Hirschsohn III, 267. 829.
Hissink II, 465. III, 472.
Höchst (Farbwerke) II, 764. III, 1004. 1007. 1009. 1010. 1030. 1033. 1034. 1037. 1039. 1041. 1044. 1053. 1054. 1060. 1062. 1063. 1064. 1068. 1069. 1074. 1076. 1083. 1084.
Hodler II, 554.
Hodurek II, 731. 763. 792.
Höfer III, 2.
van 't Hoff 766.
Hoffmann, R. II, 842.
Hoffmann, I. F. III, 515. 671. 677.
Hoffmeister 897.
Hofmann, A. W. II, 143. 622. 750. 827. III, 851. 1088.
Hofmann, H. O. II, 284. 285. 726.
Hofmeister III, 102.
v. Höhnel III, 760. 1186. 1215. 1216. 1217. 1218. 1236.
Hoitsema II, 511.

Holborn u. Wien 197. 202.
Holde II, 762. III, 1. 2. 22. 49. 50. 54. 57. 81. 89. 107. 140. 240. 249.
Holdefleiß III, 499.
Holland II, 765.
Holland u. Phillips II, 751.
Holliday III, 1085.
Holmblad 689. 690.
Holtschmidt III, 1179.
Homann III, 551.
Hönig 320. II, 453. III, 1165. 1168.
Hönig u. Spitz 666. III, 640; s. Spitz u. Hönig.
Honigmann 472.
Hope III, 247.
Hoppe-Seyler 936.
Hörig u. Spitz 638.
Horn II, 528.
Horwitz 944.
Hoskins II, 108. 110. 149.
Houton-Labillardière III, 989. 1208.
Houzeau 311.
Hoyer III, 760.
Huber, H. v. 522.
Hubert II, 212.
Hübl III, 165. 177. 236.
Hübner III, 75.
Hübner u. Pope III, 1240.
Hummel III, 972.
Hummel-Knecht III, 776.
Hurter 434. 476. II, 798.
Hundeshagen 429. II, 25.
Hunger III, 1227.
Hurtzig III, 502.
Hüssener II, 726.

Ihle II, 778.
Ilinsky II, 336. 341.
Ilosvay 340. 365. 380. 795. 943. II, 621.
Immendorff 899.
Ingle III, 222.
Irwin II, 751.
Isbert u. Venator 414.
Issem II, 110.

Jacobsen, O. II, 760.
Jacquelin II, 212.
Jaeger II, 575. 576. 588. 590.
Jahoda 123. II, 39.
Jakobi III, 1005. 1010.
Jaksch II, 541.
James u. Richey 515.
Jameson III, 1215.
Janda 271.
Jannasch 278. 437. 667. II, 282.
Jannasch u. Richards 276.
Japp 168. 169.
Jaquand-Coignet II, 415.
Jean II, 358. III, 727.
Jenke III, 753.
Jennison II, 828.
Jensch 292.
Jettel II, 515.
Jodlbauer 310. 858. 900. II, 384. 385. 424. 432. 442. 445.
Johnson, Matthey & Co. II, 163.
Johnston II, 93.
Johnston u. Landolt II, 94.
Jolles III, 721.
Jones 636. II, 36. 445.
Jordan II, 177.
Jordis III, 968.
Jordis u. Kanter III, 968.
Jörgensen 638. III, 640.
Jorissen III, 639. 918. 937.
Jouve 367.
Jules III, 866.
Julius III, 776.
Junckers & Co. 322.
Jungfer II, 218. 220. 222. 226. 227.
Junkers 239. II. 646.
Jüptner, v. 127. 248. II, 9. 28. 56. 145. 167.
Jurisch 617.

Kaehler, Max u. Martini 519.
Kaiser u. Lewenberg III, 396.
Kalle III, 1008. 1011. 1014. 1030. 1031. 1075. 1076. 1077. 1082. 1084.
Kalmann 133. 134. 439. 441.
Kalmann u. Spüller 438.
Kämmerer 614. 794.
Kandelhardt II, 160.
Kapff III, 972. 1227.
Karlowa II, 433.
Kaserer III, 628.
Kast u. Behrend II, 620.
Kathreiner III, 700. 703. 716.
Kaufler s. Gnehm.
Kayser III, 691.
Kayßer II, 17.
Keil u. Dolle III, 389. 396.
Keiser u. Schmidt 202.
Kéler s. Lunge u. Kéler.
Keller II, 230. 293. 296. 298. 302. 303. 313.
Kellner II, 428. 451. 462. 466.
Keppeler II, 719. 720. 722. III, 931.
Kerl II, 46. 116. 131. 134. 135. 144. 160. 163. 167. 169. 182. 185. 213. 244. 249. 273. 277. 284. 294. 296. 307. 330.
Kern II, 352.
Kerner III, 814. 817.
Kerp III, 623.
Kertesz III, 776. 1201.
Keßler 119. II, 15. 37.
van Ketel III, 936.
Kiehle III, 389.
Kienlen 617. 619. 631.
Kiliani II, 131.
Kinder II, 20.
Kindt II, 486. 1223.
King II, 623.
Kinnicutt 940. III, 964.
Kippenberger 88.
Kirkby 378.
Kischelt III, 987. 988.
Kißling 469. 471. 652. II, 524. 525. 526. 527. 528. 531. 532. III, 38. 95.
Kitt III, 267. 278.
Kjeldahl 105. 249. 315. 429. 858. 863. 871. 900. II, 380. 382. 383. 384. 386. 390. 416. 425. 432. 433. 434. 435. 436. 442. 445. 449. 450. 452. 466. 490. 499. 769. 322. III, 472. 543. 558. 613.
Klar III, 938. 939.
Klauser III, 1165.
Klebe 753.
Kleber III, 945.
Klein III, 865.
Kleine II, 25.
Klemm III, 756. 759. 760. 761.
Klemp II, 325. III, 956.
Klepzoff 939.
Klimont II, 743.
Klimrot III, 585.
Klinghammer 196.
Klobukow, v. II, 195.
Klöcker III, 669.
Klüß II, 361.
Knapp 663.
Knapp u. Ebell II, 842.
Knecht, E. III, 991. 1068.
Knecht, O. III, 1090.
Knecht, Rawson u. Löwenthal III, 972.
Knietsch 362. 389. 390. 398. 523.
Knoblauch 619.
Knöfler 62. 197. 279.
Knop 144. 892. 899. II, 386. 696.
Knorr II, 141.
v. Knorre 340. II, 73. 336. 341.
v. Knorre u. Arndt II, 723.
Knublauch 105. 563. 564. 565. 566. 567. 568. II, 602. 629.

633. 663. 666. 669. 671. 677. 681. 682.
Kobell, v. II, 231.
Koch III, 699. 700. 703. 713. 714. 734; s. a. Treadwell.
Köchlin-Schwarz III, 1155.
Köchlin u. Gerber 349.
Kochs u. Seyfert 199. II, 824. 825.
Köhler, H. II, 724. 725. 730. 773. 796. III, 2. 55; s. Lunge u. Köhler.
Kohlmann u. Frerichs 207.
Kohlrausch 648. 652. 654. II, 639.
Kohnstein III. 734. 735.
Kolb 180. 181. 294. 324.
Kolbe III, 929.
Kolbe u. Schmitt III, 928.
Kolbeck II, 129. 153.
Konek 249. II, 557. III, 338.
Koenig II, 153.
König 189. 847. 859. 860. 870. 873. 884. II, 389. 390. 454. 456. 554. III, 205. 637. 691.
König u. Karsch III, 636. 637.
Königs 189. III, 1229.
de Koninck 39. 138. 415. II, 40. 88. 96.
de Koninck u. Grandy III, 955.
Koppeschaar II, 776. 777. 778. 784. 787. 788. III, 815. 1162.
Korbuly II, 607. 609. 610.
Körner 597. 598.
Kovácz II, 743. III, 55. 56.
Kovár III, 390.
Köttstorfer III, 163.
Krämer, G. II, 264. 372. 483. 727. 730. III, 797. 834. 835.
Krämer u. Bannow II, 264. 821.
Krämer u. Böttcher III, 1. 23.
Krämer u. Grodsky III, 834. 931.
Krämer u. Sarnow II, 743. III, 55. 56. 329.
Krämer u. Spilker II, 730. 733. 734. 747. 750. 754. 768. 769. 771. III, 75.
Kramsky II, 537. 539.
Kratschmer 139.
Krauch 330. 331. 363. 366. 405. 410. 420. 421. 423. 469. 470. 523.
Kraus II, 167.
Krause III, 433. 434. 435.
Kraut 107. 122.
Kreichgauer II, 258.
Kreider 525. 529.
Kreiling 574.
Kreis II, 757.
Kreitling 57.
Krell II, 644. III, 931.
Kremel III, 267. 270. 279.
Kremers 418. II, 368. 369.
Kretzschmar 422. 622. 623. 624.
Kreupa II, 259.
Kreusler II, 382. 389.
Krey II, 560. III, 74.
Kroeber II, 460.
Kroecker II, 460. III, 395.
Kroker III, 500.
Kroupa II, 177.
Krüger III, 397. 398. 481. 484. 487. 488. 489.
Kruis III, 532.
Krupp II, 340.
Krüß 383. II, 653. 658. 660. 1152.
Kubel 410. 780. 856.
Kubli 477.
Kudernatsch II, 55.
Kühling 108.
Kühn 196. 887. 889. 891. II, 445. 451.
Kühn u. Säger 285. 375.
Kulisch III, 612. 640. 645. 648. 653. 657. 663.
Kunheim 568.
Kunkel 934.
Kunkel u. Fessel 935.
Kunkel u. Horwitz 944.
Kunkel u. Welzel 937.
Kunz-Krause II, 633.
Kunz III, 629. 630. 632. 633. 634. 652.
Kusserow III, 549.
Küster 70. 74. 86. 87. 106. 111. 113. 207. 208. 475. 476. 907. II, 763. III, 840. 919. 920.
Küster u. Grüters 68. 113.
Küster u. Siedler 106. II, 267.
Küster u. Thiel 275.

Laborde u. Moreau III, 629.
Lach III, 78.
Lacombe III, 468.
Ladenburg III, 371. 901.
Lainer II, 762.
Lambrecht u. Weil III, 1040.
Lampert III, 870.
Landmann III, 688.
Landolt II, 773. 776. III, 114. 369. 614. 829.
Langbein 260. 264. 562. II, 548. 560. III, 846. 848.
Lange, A. 305. 480. 481. 523.
Lange, H. III, 982. 1240.
Lange, R. III, 1239.
Lange u. Hertz II, 692.
Lange u. Hönig II, 453.
Langen 190. III, 438.
Langer u. Schultze III, 689.
Lasne II, 445.
Lassaigne III, 1223.
Laszewski III, 397.
Laszló III, 627.
Laubenheimer II, 752.
Laubsoek III, 761.
Laurent III, 114, 368.
Lean u. Whatmough 138.
Lebbin III, 936. 937. 942.
Lebel-Henninger II, 736. 756. 759.
Leblanc 426. 450. 454. 464. 465. 466. 467.
Le Chatelier 198. 199. 200. 202. 203. 322. 454. II, 160. 552.
Lecoeuvre II, 344. 345.
Ledebur 125. II, 11. 24. 29. 52. 54. 57. 60. 66. 77. 86. 88. 237. 344.
Lederer II, 782.
van Leent III, 1185.
Leeshing III, 1200.
Leffmann-Beam III, 169. 206.
Leger III, 918.
Legler III, 938. 947.
Lehmann 476. III, 559. 561.
Lehmann, K. B. 909. 918. 931. 951.
Lehmann, Max III, 204.
Lehne III, 776. 987.
Lehner III, 1240.
Leixl u. Hilger III, 538.
Lemme III, 947.
Lenders II, 747. 749.
Lengfeld 130.
Lenker II, 179.
Lenoble II, 823.
Lenssen II, 376. 378.
Lenz III, 259. 261. 262. 300. 1157. 1225.
Lenze II, 472.
Leonhardi III, 758. 762.
Leonhardt III, 1022. 1025. 1030. 1066. 1069. 1076. 1079. 1080. 1194.
Lepetit III, 972.
Lepetit, Dollfus u. Gansser III, 1083. 1084.
Lestelle 432. 465.
Letheby II, 623.
Leuba II, 347.
Leuchs III, 1159.
Levinstein II, 761. III, 1034.
Levol u. Poggiale 486.
Lewkowitsch III, 1. 151. 162. 164. 166. 171. 172. 179. 180. 182. 187. 188. 189. 191. 192. 193. 194. 195. 204. 205. 206.

209. 211. 216. 218. 221. 228. 236. 238. 248. 249. 253. 254. 257.
Ley III, 869.
Leybold 567. 569. 652. II, 632. 674.
Leys 477.
Lichtschlag II, 419.
Lidholm II, 720. 721. 722.
Lidow III, 51. 52.
Lieben III, 803. 834.
Liebermann, C. 65. II, 752. 773. III, 60.
Liebermann, L. II, 537. 538.
Liebermann u. Kramsky II, 537.
Liebermann u. Seyewitz II, 750. 751.
Liebermann u. Peus II, 752.
Liebermann u. Storch III, 181. 194. 238.
Liebig, M. 277. 337. 418. 456. II, 816.
Liebig, G. v. 555. 556. 557. 558. 884. II. 134. 144. 803.
Liebmann III, 915. 918.
Liebmann u. Studer III, 892. 894. 1201.
Liechti u. Ritter 319.
van Liew II, 166.
Linde 659. 758.
Lindemann 337. II, 134. 166.
Linder 339. II, 702.
Lindner III, 519. 539. 547. 669.
Lindo-Gladding 532.
Lintner III, 520. 521. 528. 538. 547. 668. 673.
Lintner u. Solliet III, 530.
Lippert III, 177.
v. Lippmann III, 387. 401. 402. 404. 415. 422. 423. 446. 447. 470. 489.
Lippmann u. Pollak II, 771.
Lissenko u. Stepanow III, 136.
List 277. 284. 287. 296. 297. III, 604.
Littmann II, 395.
Livache III, 177. 213.
Löbell 762.
Lobry de Bruyn II, 226. III, 361.
Lobry de Bruyn u. van Ekenstein III, 493.
Loges 897. 898. II, 427. 430. 438.
Loop III, 656.
Lorentz II, 434.
Lorenz II, 56. III, 902.
Loring, Jackson u. Wing 325.
Lösekann III. 938.
Losseau III, 1227.
Lovett 336.
Lovibond III, 989.
Low II, 42. 209. 211. 215. 252. 255. 260. 317.
Lowe II, 740.
Löwe II, 804.
Löwenthal 97. III, 625. 672. 698. 699. 700. 703. 705. 706. 722. 854. 1209.
Löwig 448.
Lubberger 568. II, 614. 674. 682. 683.
Luck 84. II, 764. III, 851. 930.
Luckow II, 188. 257.
Lüdersdorff III, 499.
Lüdy III, 18. 19.
Luff III, 676.
Lührig 567.
Lummer u. Brodhuhn 383. II, 655. III, 42.
Lunge 9. 58. 59. 66. 73. 78. 79. 82. 86. 87. 99. 103. 111. 115. 118. 127. 129. 135. 147. 150. 151. 158. 161. 162. 169. 192. 224. 243. 246. 259. 264. 265. 273. 275. 276. 288. 294. 295. 298. 299. 302. 303. 304. 306. 309. 316. 319. 336. 339. 341. 348. 349. 358. 363. 365. 366. 383. 385. 391. 402. 415. 417. 426. 429. 430. 433. 443. 444. 454. 455. 467. 472. 475. 478. 484. 486. 489. 493. 495. 500. 504. 505. 507. 512. 517. 596. 597. 617. 619. 626. 629. 630. 638. 685. 691. 775. 787. 788. 795. 907. 923. 928. II, 10. 32. 34. 35. 45. 60. 62. 63. 365. 424. 445. 473. 476. 479. 488. 490. 702. 729. 736. 746. 747. 766. 792. III, 92. 887. 899. 900. 963. 964. 965.
Lunge u. Bachofen 507.
Lunge u. Cedercreutz II, 707. 710. 717. 718. 719. 724.
Lunge u. Harbeck 943. II, 565. 604. 609.
Lunge u. Isler 349. 354.
Lunge u. v. Kéler 620. 621. 622. 625. 626. 627. 628. III, 760.
Lunge u. Köhler II, 678. 684. 696. 698. 726. 728. 734. 740. 743. 763. 772. 779. 791.
Lunge u. Křepelka III, 60.
Lunge u. Lohöfer 69. 76. 87. 88. 451.
Lunge u. Lwoff 379. 381. 795. 860. 863.
Lunge u. Marchlewski 151. 157. 166. 171. 288. 325. 329. 418. 419. 436. 467. 474. 477. 502. 674. 798. III, 474.
Lunge u. Marmier 79. II, 91. 286.
Lunge u. Millberg 111. 597. 598. 693. 701.
Lunge u. Naef 349. 354.
Lunge u. Neuberg 166.
Lunge u. Rey 324. 395.
Lunge u. T. Schmid II, 726. 731.
Lunge u. Schäppi 434. II. 798.
Lunge u. Schochor-Tcherny 597. 703.
Lunge u. Smith 441. II. 699.
Lunge u. Segaller 441.
Lunge u. Watson 295. 298. 445.
Lunge u. Weintraub II, 486. 491.
Lunge u. Wiernik II, 690.
Lunge u. Zeckendorf 917. 918.
Lunge u. Zschokke II, 741.
Lüttge 476.
Lüttke 80.
Lux 190. 303. II, 644. 814. III, 480.
Lux u. Precht 215.

Mabery 948.
Macagno 269. III, 618. 851.
Mac Cay 282. 388. 767. II, 297.
Mac Creath II, 61.
Mach II, 113.
Mach u. Passon II, 413.
Macivor u. Dittmar II, 19.
Mackey III, 210.
Mackintosh II, 385.
Mac Lachlan 489.
Maclagan III, 832.
Macnair III, 567.
Magalhaës III, 629.
Magnanini u. Vannini II, 716.
Mahler 257. II, 548.
Mai u. Schaffer II, 519.
Malaguti 596.
Mann 572.
Marboutin u. Moulinier 279.
Marchal u. Wiernik 621.
Marchand III, 987. 988. 989.
Marckwald; s. Frank u. Marckwald.
Marchlewski 432. 437. II, 60; s. a. Lunge.
Märcker 896. II, 396. 410. 445.
Margueritte 3.
Marsh 367. 368. 372. 375. 389. II, 305. III, 264.
Marshall 106. 358. 361. II, 501. III, 972.
Märker III, 496. 499. 500. 503. 506. 510. 520. 521. 522. 533. 536. 537. 543. 546.
Märker-Delbrück III, 519.
Märker u. Neale III, 524.

Marpurgo III, 808.
Martens III, 92; s. a. Pensky-Martens.
Marx-Trommsdorff 789.
Massot III, 1244.
Mastbaum II, 91. 286. III, 655.
Mategcek III, 416.
Mayençon II, 155.
Mayer, F. F. III, 653.
Mayer u. Lösekann 288.
Maynard 491.
Mayrhofer II, 827.
Meade 105.
Medicus II, 258. III, 655.
Meerkatz III, 733.
Meidinger II, 189. 190. 578.
Meienberg III, 1146.
Meineke 105. 107. 108. 122. 126. 138. 139. II, 43. 74. 96. 101.
Meißl III, 167. 168. 169. 406. 447. 448. 548. 560. 569.
Meißner III, 1152.
Meissonnier II, 354.
Meister III, 1232. 1234. 1235.
Meldola III, 1070.
Mendelejeff III, 20. 30. 86.
Mennicke 322, 366.
Menzer III, 929
Merck, E. 322. 469. 521. III, 794. 796. 797. 807. 810. 814. 824. 825. 827. 829. 832. 833. 839. 844. 845. 855. 861.
Merk, B. III, 634.
Merson III, 1209. 1210.
Merz II, 377.
Merz III, 677.
Merz u. Weith III, 895.
Messel 379.
Messinger III, 584. 624. 798. 835.
Messinger u. Vortmann II, 776. 777. III, 849. 858. 920.
Meßner 90. III, 794.
Meyer, E. v. III, 843.
Meyer, Fr. 291. 298. II. 318. 325. III, 956.
Meyer, Ferd. M. 722.
Meyer, Lothar 322.
Meyer, V. 27. 454. 773.
Meyer, V. u. Riddle, 197. 404. 454.
Mez III, 519.
Michaëlis 170. 184. 597. 602. 686. 688. 719. 725. 735. 736. 737. 744. 747. 748. 755. 762.
Michler III, 953 1081.
Michoumard II, 786.
Mierzinski II, 808. 826. III, 1158. 1160. 1199. 1205. 1206.
Milbauer 560.
Millar III, 1244.
Miller 804. II, 172.
Miller, W. v. 90.
Millon 866. II, 773.
Mills II, 727. III, 848. 989.
Mills III, 267.
Minikes III, 359.
Minor II, 328.
Mitchell II, 149. 284.
Mitscherlich, A. 893.
Mitscherlich, E. II, 542. 543.
Mixter 278.
Möhlau III, 776. 1180. 1181.
Möhlau, Klimmer u. Kahl, III, 1069.
Möhlau u. Zimmermann, III, 1166, 1183.
Mohr, F. 4. 42. 43. 47. 51. 57. 98. 105. 106. 111. 126. 141. 185. 418. 785. 799. 933. II, 227. 299. 304. 308. 475. III, 433. 873. 1176.
Mohr, Carl 279.
Mohr-Classens Lehrbuch 39, 55. 66. 80.
Moissan II, 354. 357. 358. 706. 722. 724.
Moldenhauer 567. 569. II, 674.
Molisch III, 1221.
Möller 391. II, 99.
Mond 444.
Monnet II, 756. III. 846. 1053.
Moody 106.
Moore II, 22. 44. 77.
Morawski III, 119.
Morgen III, 496. 499. 520.
Moerk III, 859.
Morpurgo III, 638.
Morse u. Chambers 105. 127.
Mosczenski III, 869.
Möslinger III, 606. 612. 630. 631. 632. 634. 648. 650. 652. 657. 868; s. Halenke.
Moyret III, 1229.
Muck II, 557. 743. 794.
Mulder II, 134. 139. 531.
Müller II, 214. 409. 604. III, 392. 1208.
Müller, A. 863. III, 760. 989. 1232.
Müller, Fried. C. G. 303. 849. 850. 852. 866. II, 13. 69.
Müller, Gustav 184. 185.
Müller, K. III, 471.
Müller, M. 663.
Müller, Wolf A. 280. 281. 538.
Müller u. Ohlmer, 393.
Müller u. Zell III, 1232.
Munkert II, 811.
Munktell 526.
Müntz u. Coudon III, 209.
Murmann 292.
Muspratt III, 2.
Mussett 476.
Muter u. de Koningh II, 788.
Mutniansky 132. 140.
Myhlertz II, 44.
Mylius 91. 476. 648. II. 321.

Nägeli III, 506. 508. 510.
Nahnsen 285. 286.
Namias 81, 85.
Naske 712.
Naumann II, 412.
Nauß 566. 567.
Neale III, 525.
De Negri u. Fabris III, 117.
Neher 388. II, 297.
Neitzel 104.
Neßler 366. 382. 801. 858. 859. 927.
Neßler u. Barth III, 588. 626.
Nettel III, 6.
Neubauer 533. II, 398. 399. 462. 463. III, 625. 626. 638. 700. 701.
Neuberg III, 937. 942.
Neujean II, 821.
Neumann 909. II, 77. 188. 201. 202. 214. 215. 257. 258. 265. 268. 269. 295. 307. 316. 318. 328. III, 425. 432.
Neumann, P. II, 401.
Neumann-Wender III, 547.
Neurath III, 1147.
Nevile-Winther III, 924.
Newberry, 678.
Nickel III, 1217.
Nickels II, 751. 770.
Nicklès, II, 517.
Nicloux 940.
Nicol II, 767. III. 259.
Nietzki III, 888. 962. 1001. 1158.
Nikaido 280.
Nissenson II, 111. 117. 191. 201. 203. 214. 215. 257. 258. 265. 266. 268. 269. 270. 318.
Nissenson u. Crotogino II, 291. 292. 302.
Nissenson u. Mittasch, II, 300.
Nivière u. Hubert III, 641.
Noaillon 276.
Nobel-Lamansky III, 92.
Noë II, 190.
Noll 856.
Noelting u. Lehne III, 1046.
Noelting u. Palmar, II, 760.
Noelting, Witt u. Forel II, 761. III, 890.
Normal-Eichungs-Kommission 41. 43. 49. Tabellen derselben 45. 46. 47. 51. 59. 60. 181. 348. 350. 352. 358. 361.

Noris II, 44.
Norvicki, 429.
Nötzel, III, 1078.
Nourrisson 502.
Nowak Söhne u. Benda III, 1208.

Obach III, 365. 366.
Oddy u. Cohen 118
Odernheimer II, 709.
Offerhaus 264. 502.
Offermann II, 419.
Ogata 951.
Oehler III, 1010. 1023. 1034. 1068. 1078. 1080.
Oehmichen II, 167. 173.
Oliveri III, 865.
O'Neill II, 609.
Opificius II, 814.
Orlow 367.
Orlowski II, 201.
Orsat 56. 170. 221. 224. II, 574. 836.
Ost 840. 923. 930. III, 520. 856.
Ostwald 47. 51. 52. 70.
Otis-Handy II, 355. 356. 358. 361.
Ott III, 672.
Otto 422.
Otto u. Beckurts II, 786.
Oudeman III, 821.
Oulman III, 865.
Owen III, 1168.

Paepe 365.
Pagnini 795.
Palmer u. Hughes III, 713.
Pannertz II, 640.
Paris III, 634. 641.
Parker u. Payne III, 711. 712.
Parkes II, 187. 199. 206. 208. 215. 355. 356.
Parnell 436.
Parow III, 505.
Parr 249. 260. 264.
Partheil III, 632.
Partheil u. Rose III, 690.
Päßler III, 700. 711. 718. 721. 732. 733. 737. 738. 742. 747.
Päßler u. Sluyter III, 744.
Passon 490.
Patera II, 277, 351. 353.
Paterson III, 1153.
Pattinson II, 823.
Paul III, 1034.
Pauli 319.
Pearce II, 301.
Péclet 187. 191. 192. II, 554.
Pedersen 375.
Peipers 64.
Pelet u. Garuti III, 1067.
Peligot 923.
Pellet III, 389. 396. 397. 413. 414. 438. 440. 450. 457. 469. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 655.
Pelouze 294. 309. II, 635.
Pennock u. Morton 249. II, 692. III, 338. 339.
Penny III, 1209.
Penot 506. 510. 511. 513. 520.
Pensky-Martens III, 35. 45. 107. 108. 109. 113.
Pereira III, 655.
Perillon II, 89.
Perkin II, 764. 768. III, 1058.
Perner III, 389.
Perrault II, 84.
Perrot 36. II, 110. 121. 149.
Persoz III, 1229. 1230. 1236.
Pěska III, 947.
Petermann II, 404. 406. 426. 427. 432. 436. 444.
Peters II, 195.
Petersen 105. II, 360. 486. III, 1030.
Petri 828. 853.
Petroff III, 93.
Pettenkofer 900. 907. 912. 913. 915. 919.
Pettersson 170. 171. 916. II, 580. 590.
Pettersson u. Palmquist 916.
Pettersson u. Smith II, 56.
Pfaff III, 945.
Pfeifer u. Wartha 839. 843. 845.
Pfeifer, T. 774. 776. 779. 799. 840. 841. 843. 844.
Pfeiffer 215. 269. 654. II, 144.
Pfeiffer, O. 207. 296. II, 545. 550. 551. 552. 556. 559. 563. 566. 567. 587, 593. 601. 607. 610. 611. 614. 623. 624. 628. 630. 632. 635. 644. 645. 647. 649. 650. 668. 676. 677. 684. 685. 686. 688. 689. 690.
Pfeiffer, Th. 319.
Pfrenger II, 786.
Pfund II, 820.
Philip u. Co. III, 864.
Philipp II, 350.
Philipps III, 1184.
Phillips II, 96.
Philipson 266.
Pickering 358. 472.
Pierre III, 1247.
Pietsch II. 560.
Pilhashy III, 936.
Pillitz u. Zalomanoff 891.
Pinchon III, 1226.
Pincus 104.
Pitman 318.
Plato, Domke u. Harting III, 415. 422.
Plato III, 551.
Plattner II, 129. 153. 154. II, 330.
Platz II, 93.
Plugge II, 773.
Poggiale II, 373.
Pohl III, 139. 155. 240. 676.
Poirrier III, 1016. 1083.
Poleck u. Thümmel III, 803.
Polenske III, 206. 207. 209.
Pollak III, 648.
Pontag 939. 949. 950.
Pontius 506. 510.
Popplewell 565. II, 671.
Portele III, 628. 653.
Porter u. Ruyssen III, 566.
Portes u. Desmoulière III, 655.
Post 194. III, 519.
Prauß II, 304. 305.
Precht 525. 528. 534. 540.
Preißig II, 795.
Preuße u. Tiemann 794. 795.
Preußer II, 85.
Primavesi III, 397.
Pringle 336.
Prinsen-Geerligs III, 481, 485. 486. 487. 488. 493.
Prinsep 197. II, 160.
Prinz III, 676.
Prinzl 57.
Prior III, 531. 544. 688.
Procter 845. III, 713. 714. 715. 734. 854.
Procter u. Parker III, 708. 713. 716.
Proskauer 866.
Prost u. Balthasar 293.
Prüssing 725. 748.
Pufahl II, 105.
Pufahl u. Bärwald II, 148.
Pulvermacher III, 387.

Quantin III, 1160.
Quincke 106.
Quitka III, 26.

Raab II, 390.
Rabe 391. 401.
Ragosin III, 94.
Rakusin III, 130.
Ramdohr III, 75.
Rammelsberg II, 345.
Raoult 218.
Rapp u. Degener III, 895.
Rasch III, 862. 863. 870. 874.
Raschig 281. II, 779. 781. 782.
Rasenack 505.
Rau III, 1168.
v. Raumer III, 627.
Raupenstrauch II, 774.

Rawson III, 1155. 1157. 1166. 1168. 1169. 1176. 1177. 1200.
Rawson u. Knecht III, 1068.
Readman-Parker II, 516.
Recchi II, 716.
Redwood III, 155. 161.
Reed 269.
Regelsberger II, 355. 356. 357.
Regnault II, 55. 603.
Regnault u. Reiset 220.
Reich 282. 298. 299. 302. 337. 417. 495. II. 836.
Reich u. Richter II, 301.
Reichard III, 871.
Reichardt 557. 840.
Reichert III, 167. 168. 169.
Reidemeister 424.
Reimann III, 502. 503. 504. 750.
Reinhardt 122. 126. II, 37. 62. 82. 87. III, 891. 894. 896. 897. 898.
Reinitzer 57. 80. 82. 83. 100. 104.
Reinke III, 496. 521.
Reinsch 377. 424.
Reis, v. II, 89, 102.
Rejtō III, 761.
Rémont III, 1227.
Renard III, 1182. 1183.
Renk 934.
Reuß II, 786.
Reuter 279. II, 538. 761. III, 843.
Reuter u. Petriccioli 141.
Reverdin u. de la Harpe III, 906. 908.
Rey 58. 161.
Richardt (u. Parker) 276. 413.
Richardson, F. W. 378.
Richardson u. Aykroyd 441. 452.
Richardson u. Gregory III, 872.
Richardt II, 573, 586.
Riche II, 196.
Riche u. Bardy III. 583.
Richmond 104. 358.
Richter 109. 285. II, 430. III, 393.
Richters 427.
Riegler 105. 121. 139. 157. 280. 365. III, 856. 943.
Riehm II, 782.
Riemsdijk II, 173.
Rieter III, 636.
Rimbach & Worms 104.
Rimpton u. Chorley 140.
Ripper III, 636. 640. 945.
Ris III, 1232.
Rising II, 179.
Rivot II, 202.
Roberts-Austen II, 163.
Robineau u. Rollin III, 798.
Robinson 532.
Rocques III, 795.
Rohland 766.
Rolle III, 77.
Rollett II, 96, 99.
Roloff 70.
van Romburgh III, 364. 366.
Romijn III, 938. 947. 948.
Romilly II, 626.
Rose 530. 570. II, 142. 174. 200. 269. 274. 275. 283. 285. 345. 351. 353.
Rose, T. K. II, 155. 161.
Rōse III, 571.
Rōseler III, 661.
Rosenbaum 505.
Rosenbladt 656.
Rosenfeld u. Lieber 91.
Rosenheim 376.
Rosenlecher 391. 397.
Rosenstiehl III, 884. 888. 889. 901. 902.
Rosenthal 919. 923.
Roesler u. Glasmann III, 914.
Rossel III, 761.
Rossel u. Frank II, 516.
Rossel u. Landriset II, 715. 722.
Rössing III, 477.
Rößler II, 128. 133. 142. 145. 252. 255.
Rothe II, 10. 11. 16. 332. 334. 344. 346.
Röttger u. Precht 540. 541.
Rozicki II, 80.
Rübencamp II, 828.
Rubner 931. 948.
Rudeloff 607.
Rūdorff 34. II, 617. III, 933.
Rumpf 170.
Runge II, 774. III, 887.
Rupp 134. III, 955.
Rūrup 420. II, 44. 294.
Russig u. Fortmann II, 781.
Rūst 122. II, 191. 257.
Rütgers II, 782.

Saare III, 496. 505. 511. 512. 513. 514. 515. 517.
Sabeck 597. 598.
Sachs III, 396. 397. 423. 450. 457.
Sachse III, 520.
Sachsse III, 637. 688. 856.
Sainte-Claire Deville s. Deville.
de Saint-Martin III, 819.
Salleron 221. III, 989. 1208.
Salomon 169. II, 375.
Salzer 104. 476. II, 775. 813. III, 939.
Sander II, 123.
Sandoz III, 1000. 1002. 1017. 1021. 1022. 1023. 1025. 1026. 1047. 1048. 1068. 1071. 1072. 1084.
Sanglé- Ferrière III, 639.
Sărnström II, 42. 56. 60.
Sartori III, 626.
Sauer 278. 648. 653.
Sauer u. Gōckel III, 950.
Saybolt III, 161.
Schacherl II, 784. III, 630. 631. 633.
Schacht III, 810. 1215.
Schaffer III, 654.
Schäffer III, 832. 924. 925. 997.
Schäffer u. Budenberg 196. 214.
Schaffgotsch; s. Sachregister.
Schaffner 288. 290. II, 313. 316. 317. 318.
Schalkvijk II, 480.
Schaposchnikoff u. Sachnovsky III, 898.
Schäppi 268.
Schaer u. Mauch III, 353.
Scheele II, 348.
Scheffer II, 836.
Scheibler 170. II, 423. III, 391. 416. 423. 435. 436. 441. 447. 453. 472. 474. 476. 477. 511. 512.
Scheibler-Dietrich 674.
Scheiding II, 498.
Scheithauer II, 795. III, 1. 2. 66. 67. 71. 73. 75. 233.
Schellbach 56.
Schenck zu Schweinsberg II, 743.
Scherer III, 830.
Schertel II, 353.
Scheurer u. Brylinski III, 987.
Scheurer-Kestner 213. 257. III, 865.
Schidrowitz III, 638.
Schiff II, 368.
Schillbach 249.
Schilling II, 558. 623. 639. 644.
Schimmel u. Co. III, 370. 371. 373. 374; s. Schimmels Test.
Schindelmeiser 376.
Schindler III, 634.
Schlaud 559.
Schleicher u. Schütt 93.
Schlesinger III, 1240.
Schlicht II, 461.
Schlickum 421.
Schlösing-Grandeau 309. 311. 318. 320. 901. 927. II, 387. 432. 442. 445. 488.
Schlösing u. Rolland 221.
Schloesser 41. 43. 44. 48. 49. 54. 57. 58. 60.
Schlötter 282.
Schlumberger III, 1182.
Schluttig III, 762.

Schmatolla 88. II, 788.
Schmelek II, 155.
Schmidt, E. III, 289. 801. 845.
Schmidt, R. II, 488.
v. Schmidt u. Erban III, 267. 279.
Schmidt u. Haensch III, 24. 25. 390. 483.
Schmitt 310. 950. II, 390. III, 656.
Schmitt u. Pinette III, 624.
Schmitz III, 425. 426. 488.
Schmitz-Dumont 931. II, 751. III, 721. 722. 742.
Schmöger II, 462. 463. 465.
Schnabel II, 282. 283. 312.
Schneegans III, 650.
Schneider II, 54. 56. 75. 79. 84. 94. 309. 313. III, 319. 320. 321. 322. 1165.
Schneider u. Lipp 617.
Schnell 561. III, 648.
Schoch, C. 673. 712. 767.
Schöffel II, 42. 43.
Scholl III, 936. 1064.
Schöllkopf III, 999.
Scholvien 523. III, 818.
Schön III, 510.
Schönbein 924.
Schöne 575. 710. 711. 923. 924. 928. II, 284.
Schöneis II, 79.
Schönrock III, 390.
Schopper III, 360. 362.
Schorlemmer III, 718.
Schott 633. 641. 646. 648.
Schreib III, 516.
Schreiner III, 1186. 1195. 1196.
v. Schroeder III, 672. 698. 699. 700. 701. 703. 706. 707. 721. 738. 741. 742. 784. 855.
v. Schroeder, Bartel u. Schmitz-Dumont III, 742.
v. Schroeder u. Paeßler III, 747.
Schröder u. Hänisch 304.
Schröter III, 18. 1237.
Schuch III, 609.
Schüle III, 562. 589.
Schuller 893.
Schulte II, 97.
Schultz III, 849.
Schultz, G. III, 776, 964.
Schultz, R. 509.
Schultz u. Japp II, 767.
Schultze III, 480.
Schulz 710. II, 252. 255. 317.
Schulze 780. 856. II, 482. 778. 790. 1218. 1225.
Schulze, Alfred 54.
Schulze u. Tiemann 789. 860. 861. II, 488. 490. 499. 513.
Schumann 184. 719. 723. II, 430. 831.
Schütze III, 1149.
Schwackhöfer 213.
Schwalbe II, 752.
Schwartz II, 671. 674.
Schwarz, H. 4. II, 83. 346. 818. III, 1197.
Schwarz, F. III, 55.
Schwarzenberg 404.
Schwarzer III, 502.
Schweißinger III, 583. 1191. 1201.
Schweitzer u. Lungwitz 533.
Scribani III, 865.
Seger 188. 190. 198. 579. 582. 589. 596. 598. 609. 613. (s. Segerkegel.)
Seger u. Cramer 613. 711.
Ségou u. Carles III, 638.
Sehrefeld III, 436.
Seibert III, 1225.
Seidel II, 678.
Seifert III, 630. 634. 648. 652. 653.
Selckmann 320. II, 439.
Sell 773. III, 566. 571. 588.
Selleger III, 753.
Senger II, 728. 733.
Ser 191.
Serrullas 555.
Sestini III, 641.
Setlik 391. 399. 401.
Setterberg II, 716.
Seubert II, 777. 778.
Seybel u. Wikander 379.
Seyda 104. 387.
Seyewitz u. Gibello III, 946.
Seyffart III, 480.
Shukoff III, 72. 73. 227. 228.
Sickel III, 391.
Sidersky III, 441. 450. 458.
Sieber 499.
Siebert u. Kühn 41. 50.
Siedler II, 111. 266. 267.
Siegert u. Dürr III, 480.
Siemens 200. 201. 202. 475.
Siepermann 557.
Sievert 310.
Sigmond III, 434.
Silberberger 278.
Silbermann III, 1230. 1240.
Simand III, 700. 719. 721. 725. 726. 727. 729. 734. 736. 737.
Singer III, 9. 20. 91.
Sisley III, 955.
Sjollema 320. II, 438. 439.
Skarblom III, 440.
Skey II, 155.
Skrabal 119. 124. 125. 384. 385. II, 34.
Slaby II, 639.
Slaus-Kantschieder II, 177.
Slyke u. Andrews II, 810.
Smith II, 168. 282. III, 944
Smith, Bernard. H. III, 947.
Smith, C. E. II, 785.
Smith, Edgar S. II, 178. 179.
Smith, I. K. II, 734. 755.
Smith, Audley II, 213.
Smith, Watson II, 726. 729.
Smits, Raken u. Meerum II, 566.
Société chimique des Usines du Rhône III, 1083.
Soldaini III, 454.
Soleil, Ventzke u. Scheibler III, 390. 426.
Sörensen 101. 120. 122. II, 35.
Sostegni u. Prandi III, 632.
Soxhlet III, 204. 391. 400. 403. 410. 411. 496. 497. 520. 521 558. 613. 637. 1186. 1202 1203.
Spalteholz II, 786.
Späth III, 649. 690.
Spence u. Guinon III, 1198.
Sperry II, 248.
Spica II, 511. III, 634.
Spiegel 92.
Spilker II, 749; s. Kraemer u. Spilker.
Spiller II, 165.
v. Spindler III, 634. 875. 877.
Spitta 940. 941. 943.
Spitz u. Hönig III, 119. 128. 129. 145. 328. 329. 352. 353.
Spoerhase II, 113. 114.
Sprengel III, 153.
Spüller II, 67. 78.
Spüller u. Brenner II, 81.
Spüller u. Kallmann II, 19. 346.
Squire III, 841.
Stabl II, 216.
Stammer III, 24. 25. 26. 27. 29. 84. 391. 423. 435. 438. 440. 441. 478. 523.
Stanger u. Blount 715.
Stas 648. 650. 652. II, 136. 138.
Stavelly II, 788.
Stead II, 69. 79. 83. 90.
Steiger u. Grünberg III, 1228. 1229. 1230.
Stein 244.
Steinau II, 826.
Steinbeck II, 208.
Steinbrück u. Schmelzer 731
Steinecker III, 675.
Steinle u. Hartung 196.
Stenhouse III, 1197.
Stern III, 649.
Stiefel III, 865.
Stieglitz 70.

Stiepel 491. 686. III, 478.
Stift III, 397.
Stillman II, 808.
Stockmeier III, 761.
Stohmann II, 435. 453. III, 501.
Stokes 936. II, 214.
Stolba 80. III, 1165, 1234.
Storch II, 752. 774. III, 130.
Storch-Liebermann III, 130.
Storer II, 822.
Stracke III, 798. 834.
Strick II, 53.
Striegler II, 401. III, 489.
Strittar III, 609. 953.
Strohmer III, 259. 462.
Stromeyer II, 336.
Stroof 34. 316. 392.
Strype 336.
Stutzer 115. 310. II, 380. 384. 391. 392. 419. 433. 450. 451. 579.
Stutzer u. Maul III, 579.
Stutzer u. Reitmaier III, 571.
Suchier 720.
Sullwald 310.
Summers III, 1215.
Sundström 249. 478.
Süß III, 655.
Sutton 104. II, 815.
Süvern III, 1215. 1244.
Süvern u. Mach III, 1244.
Swoboda II, 788.
Syniewski 132. III, 16.
Szlerkhers II, 816.

Tabarie III, 603.
Tacke 907. II, 445.
Talbot II, 349.
Tatlock 626.
Teclu 35.
Teich 916.
Telle II. 778.
Tennant III, 1165.
Tervooren III, 486. 489. 493.
Tetmajer 688. 693. 704. 724. 732. 733. 749. 750. 754. 767.
Textor II, 31.
Thal III, 358.
Than, v. 105. 138. 772.
Thiel 276. 289. II, 267.
Thiele II, 306.
Thiele u. Deckert 125.
Thiele u. Richter 104.
Thomas II, 511.
Thoms 949. III, 277.
Thomson 73. 78. 79. 85. 88. 89. 91. III, 516.
Thorne u. Jeffers III, 488.
Thörner 170. 184.
Thörner u. Uster III, 627.
Therpe 249. 372.
Thresh II, 788.
Thurnauer u. Stockmeier II, 784.
Tidy 857. II, 791.
Tieftrunck II, 623. 627. 629. 635.
Tiemann; s. Walter u. Gärtner.
Tiemann u. Preuße 794. 795.
Tiemann u. Schotten II, 778.
Tiemann u. Schulze 795.
Tietjens 524.
Tissandier II, 823.
Toche II, 778.
Tocher II, 815.
Tollens II, 460. III, 496.
Tookey II, 288. 295.
Topf II, 814.
Tortelli u. Ruggeri III, 180. 187.
Tóth II, 784.
Traub u. Hoek 90.
Traube, J. III, 93.
Treadwell 22. 27. 32. 33. 34. 39. 75. 113. 114. 118. 120. 122. 124. 125. 127. 132. 137. 138. 139. 140. 274. 277. 278. 368. 375. 379. 385. 413. 490. 500. II, 34. 35.
Treadwell u. Koch 289. III, 641. 654. 690.
Treadwell u. Stokes II, 564. 607.
Trillat III, 938. 939.
Trillich 797.
Trimble III, 1211.
Troeger u. Hille 91.
Traphage u. Burke III, 655.
Trommsdorf 790. 795.
Truchon u. Martin-Claude III, 655.
Tschirch III, 268. 269. 506. 510.
Tunnicliffe 376.
Tupizin II, 415.
Turié III, 659.
Twaddel 179. 418.
Twitchell III, 119. 122. 225. 238. 248. 249. 696.
Tyrer 369. 378.

Ubbelohde III, 139. 140.
Uehling u. Steinhart 215.
Uffelmann 937. 944.
Uhlitzsch II, 453.
Ukena II, 44. 71.
Ulbricht u. Meißl 107. 122.
Ulex II, 181.
Ulke II, 128. 165. 215. 222.
Ullgreen II, 23. 62.
Ullmann III, 969.
Ulrich II, 624.
Ulsch 310. 311. 312. 315. 320. 470. 789. 860. 901. II. 388. 445. 869.
Ulzer III, 1164.
Ulzer u. Seidel III, 837.
Urban II, 694.
Utescher 476,

Vaillant 70.
Valenta III, 195. 761.
Valentin II, 623.
Vanino 127. 130. 512. 513. 514. 516. III, 944.
Vanino u. Seitter 104. 106. III, 944.
Vaubel 280. II, 770. 773. 782. III, 911. 912. 913. 914. 923. 964.
Vaubel u. Scheuer III, 931.
Vaupel III, 906. 908.
Vautier II, 662.
Veillon III, 1090.
Veith III, 1.
Veitsch II, 386.
Veley & Manly 324.
Venable 366. 423.
Venator 28.
Vernon-Harcourt II, 623.
Vétillard III, 1218.
Vidal III, 1083.
Vieille II, 512.
Vignon u. Meunier 841. III, 731. 732.
Villavecchia u. Fabris III, 180.
Violle 197.
Vizern III, 256.
Vogel u. Häfcke 530. 531. II, 416.
Vogel 936. 937. II, 543. 621. 626. 709. 713. 717. 720. 722. III, 92. 1148.
Vogl III, 510.
Vogtherr 315.
Vohl 874. II, 763.
Voigt II, 320.
Volhard 127. 134. 142. 283. 285. 296. 321. 322. 384. 417. 418. 425. 433. 447. 463. 560. 567. 571. 572. 573. 663. 933. II, 130. 134. 136. 139. 140. 141. 142. 166. 209. 223. 264. 298. 301. 305. 345. 359. 379. 475. III, 166.
Volhard-Wolff II, 39. 70. 75.
Voeller III, 1165.
Volquartz III, 424.
Vortmann II, 201; s. Messinger.
Vosátka III, 424.
Votoček u. Potmešil II, 751.
Vulpius II, 775.

Waddell 70.
Wagner, Julius 25. 41. 47. 49. 55. 57. 59. 60. 64. 67. 70. 107. 119. 139. III, 964.
v. Wagner, L. III, 510.

Wagner, P. 144. 146. 150. 309. 311. 318. II, 387. 395. 404. 406. 407. 408. 409. 410. 445.
Wagner, R. 509. 557.
Wahl II, 325.
Wahnschaffe 884. 885. 892. 903.
Wahrendorf III, 389.
Walker 139.
Walker u. Warburton III, 178. 179.
Wallach III, 376.
Wallach u. Lorentz III, 376.
Waller-Hübl III, 24.
Wällnitz III, 947.
Walter u. Gärtner 770.
Walters II, 241.
Wangerin u. Vorländer III, 1172. 1175.
Wanklyn u. Chapman 805. 864. 921.
Wanklyn u. Fox III, 263.
Wanner 199. II, 553.
Warder 87. 88.
Warington 363. 898. III, 863. 865. 866. 869. 875. 877.
Warren II, 305.
Warren u. Wipper 199.
Wartha 774. 775. 776. 799. 839. 893.
Watson 295. II, 45.
Watts II, 53.
Wdowiszewski 126. II, 32. 85.
Weber, C. O. III, 317. 322. 325. 332. 333. 344. 345. 347. 349. 350. 351. 355. 358.
Weber, G. III, 1090.
Weber, J. & Co. 742.
Weber, L. II, 659.
Weber, R. 614. 647. 648. 649. 652. 653. II, 168.
Wedding II, 56.
Wedemeyer II, 383. 452.
Wedgwood 197.
Weger III, 177. 214.
Wegmann 953.
Wehmer III, 874.
Wehrenpfennig 842.
Weigelt 864. 866. 878.
Weigert III, 659.
Weill II, 149. 155.
Weiller II, 246.
Wein III, 560. 611. 684. 688.
Weinberg III, 488.
Weinhold 184. 194. 195. 200.
Weinig 104.
Weinstein III, 233.
Weinwurm III, 237. 238. 239.
Weisberg III, 395.
Weise II, 821.
Weiß III, 713. 733. 1195.
Weldon 484. 493.
Welischowsky 939.
Wells 107.
Welmans III, 858.
Welzel 937; s. a. Kunkel.
Wense 525.
Wernecke III, 46. 71.
Westmoreland 287.
Westphal 178. 185.
Weyl II, 204. 206. 215. 373. 786.
White, A. H. 628.
Whitehead II, 128. 164. 165. 222.
Whiteley III, 972.
Whittaker III, 1147.
Wiborgh 197. 200. II, 46. 60. 62. 97. 99. 100.
van der Widen, III, 827.
Wiechmann III, 390.
Wiernik 408.
Wiesner III, 506. 507, 508. 510. 761. 1215.
Wiggin II, 340.
Wijß III, 165. 167.
de Wilde II, 564.
Wildenstein 277. 278.
Wiley III, 856.
Wilfahrth 309. II, 380.
Wilhelmy 893.
Will, W. II, 512. 514.
Will-Varrentrapp 923.
Willeny II, 668.
Willenz II, 802. 806.
Willgerodt II, 718.
Williams II, 493. 499. 788. III, 267. 800.
Wilsing 279.
Wilson-Ludolph III, 24. 25. 27.
Wimmenauer II, 282.
Windisch III, 535. 542. 550. 563. 573. 580. 583. 588. 598. 601. 605. 606. 615. 616. 618. 620. 625. 626. 629. 633. 634. 636. 638. 640. 641. 643. 653. 655. 664. 669. 686. 806.
Winkler, Cl. 27. 39. 40. 66. 86. 106. 107. 111. 114. 138. 152. 217. 298. 337. 339. 340. 384. 391. 394. 481. 496. 497. 499. 941. II, 164. 175. 282. 333. 352. 561. 564. 573. 574. 610. 617. 623. 627. 635.
Winkler, L. W. 53. 366. 768. 785. 805. 817. 821. 842. 852. 866. 910. 911. II, 614.
Winkler, O. III, 761.
Winkler-Karstens III, 761.
Winteler 321. 510. 518.
Winter III, 489. 490.
Winther III, 896.
Wirth III, 627.
Wirthle III, 616.
Wischin III, 1.
Wiske 197.
Wiskirchen III, 393.
Wislicenus, H. 923. 930. 934. 952.
Witte III, 498.
Witter II, 113. 120. 150. 161 163. 164. 251. 259. 265. 288. 294. 295. 335. 340. 353.
Wittstein II, 692. 804. 805. 819.
Witzek II, 673.
Wladika III, 733.
Wohl 170.
Wohl u. Poppenberg 170.
Wöhler 555. II, 64.
Wolf III, 438.
Wolfbauer III, 227.
Wolff, E. 884. 898. 900.
Wolff II, 16. 365.
Wolff, Jul. 91. 638. III, 938.
Wolff, Nic.; s. Volhard-Wolff.
Wolff, Paul II, 708. 709. 717.
Wollny III, 167. 168. 169.
Wolpert 918. 919.
Wood u. Barrett III, 815.
Wortmann III, 447.
Woy II, 401. III, 626. 638.
Wright II, 625.
Wroblewsky 132.
Wunder II, 839.
Wurster III, 757.
Wüst II, 59.

Yokote 933.
York-Schwartz II, 622.
Young III, 76.
Younger 496. 497.

Zahn 481.
Zaloziecki 435. III, 51. 53. 71. 73. 1239.
Zamaron III, 483. 486.
Zänker III, 1181.
Zeidler II, 763.
Zeisel III, 278.
Zeisel u. Fanto III, 609.
Zeiß III, 155. 1152.
Zell III, 1232. 1234.
Zellner 934.
Zengelis II, 33.
Zetzsche III, 931. 1215.
Zeumer III, 706.
Zimmer & Co. III, 832.
Ziegler II, 76. 79. 80. 85. 89. 511.
Zimmermann 119. 568.
Zschimmer 636.
Zschokke 575. 597.
Zubelen III, 1188.
Zulkowsky 132. 139. 271. 272. 278. 435. 565. II, 84. 557.
Zulkowsky u. Peters III, 1197.

Sachregister.

Abätmen II, 125.
Abbrände von Rohschwefel 294, von Gasschwefel 294, von Schwefelkies 294, von Zinkblende 298.
Abdampfen 27.
Abdampfrückstand des Wassers 773.
Abdampftrichter 28.
Abel-Pensky-Apparat III, 3.
Abfalllaugen von der Raffinierung von Mineralöl III, 65.
Abfallsalz von der Kalisalpeterfabrikation 546.
Abfallsäure von Nitrierungsprozessen etc. 332.
Abfallsäure von der Mineralölraffinierung III, 63.
Ablauf, Art der bei Büretten etc. 47.
Abläufe der Zuckerfabrikation s. Melasse.
Abnutzungsfähigkeit von Tonwaren 605, von Portlandzement 759.
Abrastol III, 639. 659.
Absitzen von Niederschlägen 28.
Absorption von Pflanzennährstoffen im Boden 892, von Gasen s. Gasanalyse, Absorptionspipetten.
Absorptionsflaschen 302.
Absorptionskoeffizienten von Gasen 238, desgl. in wäßrigen Sperrflüssigkeiten II, 577.
Absorptionspipetten v. Hempel 228, von Pfeiffer II, 563, von Drehschmidt II, 592.
Absüßwässer III, 439.
Abtreiben von Werkblei II, 125, von güldischem Blei II, 151.
Abwägen von Substanzen 22, in prozentischer Menge 26.
Abwässer 847, Bestandteile verschiedener 847, Probenahme 849, Einfließen in öffentliche Gewässer 851, Chemische Untersuchung 852, Qualitative Vorprüfung 852, Untersuchung im Laboratorium 853, Abdampfrückstand 853, Glühverlust 854, suspendierte und gelöste Stoffe 854, Oxydation des organischen Stickstoffs nach Degener 855, Oxydierbarkeit durch Kaliumpermanganat 855, Alkalinität 857, freie Säure 857, Stickstoff, Gesamt- 858, Ammoniak 858, Salpetrige Säure 859, Salpetersäure 861, suspendierter organischer Stickstoff 864, organisch-gebundener Stickstoff 864, Schwefelwasserstoff und Sulfide 864, Chlor, gebundenes und freies 865, Übrige Mineralstoffe 865, Phosphorsäure 865, Eiweißverbindungen 865, Zucker, Stärke, Hefe 866, Sauerstoff 866, Organischer Kohlenstoff 870, Kohlensäure 873, Auswurfstoffe 873, Leuchtgasbestandteile 874, Haltbarkeit (Gärversuche) 874, Mikroskopische und bakteriologische Untersuchung 876, Beurteilung der Verunreinigung der Gewässer und deren Schädlichkeit 876, für Fischzucht 877, Schädlichkeit für Viehzucht 879, für gewerbliche Zwecke 880, für den Boden 881.
Acetaldehyd III, 794.
Acetanilid III, 796.
Acetinverfahren III, 173.
Aceton II, 481, in Holzgeist III, 552, in Branntwein III, 584, Untersuchung des käuflichen III, 797.
Acetylen, Nachw. in Luft 941. 942. 943, Bestimmung in Leuchtgas II, 610, Untersuchung II, 722, Ausbeute aus Calciumkarbid II, 707. 710. 719, Untersuchung der Verunreinigungen II, 722.
Acetylenblau III, 1022.
Acetylzahl III, 170. 197. 199. 201. 203, bei Harzen III, 277.
Acid and Milling Scarlet III, 1015.
Acidimetrie 65. 98. 135.
Acidität der Austrittsgase aus Bleikammern 339.
Ados-Apparat 303.
Akridinfarbstoffe III, 1079.
Akridingelb III, 1079, 1120.
Akridinorange III, 1079. 1080. 1120.
Akridinrot III, 1035.
Akustische Pyrometer 199.
Alaun 629.
Alaunfestigkeit des Ultramarins II, 839.
Albuminoid-Ammoniak 805. 834. 864, in der Luft 927.
Aldehyde, Bestimmung in ätherischen Ölen durch die Bisulfitmethode von Schimmel & Co. III, 373, in Branntwein III, 580, in Wein III, 636, Untersuchung des käuflichen Acetaldehyds III, 794.
Alfenide II, 344.
Alizarin als Indikator 67. 774, als Farbstoff III, 1055. 1058. 1059. 1060. 1128. 1150.

Alizarinamid III, 1150.
Alizarinastrol III, 1062. 1098.
Alizarinblau III, 1063. 1090.
Alizarinblauschwarz III, 1065. 1094.
Alizarinbordeaux 1060. 1128.
Alizarinbraun III, 1059. 1142.
Alizarincyanin III, 1060. 1061. 1090.
Alizarincyaningrün III, 1061. 1126.
Alizarincyaninschwarz III, 1061.
Alizarindunkelgrün III, 1065. 1126.
Alizaringelb III, 1000. 1001. 1002. 1060. 1081. 1116. 1120.
Alizaringranat III, 1060.
Alizaringrün III, 1063. 1064. 1071. 1124. 1126.
Alizarinindigoblau III, 1064. 1090.
Alizarinirisol III, 1062. 1100.
Alizarinlacke II, 830.
Alizarinmarron III, 1060. 1128.
Alizarinorange III, 1059. 1116.
Alizarinpaste III, 1058.
Alizarinreinblau III, 1061.
Alizarinrot III, 1060 (s. Alizarin).
Alizarinrotbraun III, 1142.
Alizarinsaphirol III, 1062. 1100.
Alizarinschwarz III, 1064. 1065. 1090.
Alizarinviridin III, 1061.
Alkaliblau III, 1045. 1096.
Alkalibraun III, 1033.
Alkaliechtheit von Farbstoffen III, 984.
Alkalien, Wirkung auf Glas 65. 66, Wirkung auf Indikatoren s. Basen, jodometrische Bestimmung der freien 135, Bestimmung in Wasser 800, Bestimmung im Boden 895. Bestimmung in Zement 715, Bestimmung in Schmierölen III, 115, Bestimmung in Bleichflüssigkeiten 521 (s. Kali, Natron, Atznatron).
Alkaligelb III, 1012. 1032. 1122.
Alkalimetrie 65. 98.
Alkalinität des Wassers, Bestimmung durch Methylorange 77. 775. 837. 838. 844, durch Alizarin 774. 839. 843, von Abwässern 857, von Zuckersäften III, 437, von Zucker III, 454. 456, von Melasse III, 462.
Alkaliviolett III, 1043. 1096.
Alkaloide, Titrierung 69. 90. Bestimmung in: Kolanuß III, 290. 307, Opium III, 292, Mutterkorn III, 293, Blättern von Digitalis, Belladonna, Koka III, 296, Chinarinde III, 300, Belladonnawurzel III, 302, Hydrastiswurzel III, 303, Extrakt III, 308, Extraktion von Akonit, Belladonna, Hyoscyamus III, 309, Extraktion von Opium III, 310, Tinktur von Digitalis, Opium, Strychnos III, 313.
Alkohol macht Indikatoren weniger empfindlich 69, Bestimmung in vergorener Maische III, 542, Bestimmung (s. Alkoholometrie) in Spiritus III, 550, in Branntwein III, 563, amtliche Vorschriften III, 564, Nachweis und Bestimmung in Essig III, 592, Bestimmung in Wein III, 601, Zusatz zu Wein III, 644, Bestimmung in Bier III, 686.
Alkohole, freie, Bestimmung in ätherischen Ölen III, 373.
Alkoholkerzen III, 75.
Alkoholometrie III, 550. 563. 664.
Alkoholschwimmmethode III, 88.
Alkoholtafel von Windisch III, 664.
Alpakasilber II, 344.
Alpakawolle III, 1236.
Aluminatlauge 619.
Aluminium in Eisen II, 78. 360.
Aluminium des Handels II, 354, Technische Analysen, gewöhnliche Untersuchung II, 354, genauere Untersuchung II, 356, Verwendung zur Arsennachweisung 376, zur Kohlensäurebestimmung nach Lunge und Marchlewski 173, für Heizplatten 28, 38.
Aluminiumbronzen II, 360.
Aluminiumlegierungen II, 358. 361, mit Kupfer II, 358. 360, mit Nickel und Kupfer II, 359, mit Mangan II, 359, mit Wolfram II, 359, mit Chrom II, 359, mit Eisen II, 360, mit Magnesium II, 361.
Aluminiumlote II, 361.
Aluminiummessing II, 246. 362.
Amalgame II, 177.
Amaranth III, 999.
Ameisensäure III, 566. 998.
Amethystviolett III, 1074.
Amidonzobenzol III, 992.
Amidosäureschwarz III, 1094.
Ammoniacum III, 285.
Ammoniak (s. Albuminoid- und Proteid-Ammoniak), Verhalten gegen Phenolphtalein 71. 85. 89, als Normallauge 112. Bestimmung im Azotometer 144, Bestimmung im Nitrometer 167. 168, Nachweis in Soda 470, Nachweis in Wasser 801, Bestimmung im Wasser durch Neßlerisieren 801. 859. auf anderen Wegen 804, zulässige Menge 833, Bestimmung in Abwässern 850. Absorption im Boden 892. Bestimmung im Boden 900. Bestimmung in Luft 926, schädliche Menge in Luft 951, in Leuchtgas II, 625, in Acetylen II, 707. 724, in Gasreinigungsmasse II, 674, in Gaswasser, schwach gebundenes (freies) II, 679. 702, in Gaswasser gesamtes II, 680. 703, s. Albuminoid-Ammoniak.
Ammoniak, kohlensaures II, 685.
Ammoniak, salpetersaures II, 476. 700.
Ammoniak, schwefelsaures, als Düngemittel II, 440, Untersuchung II, 695, als Grundlage der Alkalimetrie 105.
Ammoniakflüssigkeit s. Salmiakgeist.
Ammoniakprobe von Knublauch II, 682.
Ammoniaksalze II, 694.
Ammoniaksodafabrikation 447.
Ammoniak-Stickstoff, Bestimmung in Düngmitteln II, 3[illegible] 441.
Ammoniakwasser s. Gaswasser.
Ammoniumsulfat s. Ammoniak, schwefelsaures.
Amylacetat III, 799.
Amylacetatlampe II, 652. III, 43.
Amylnitrit III, 800.
Analysen, Berechnung 207.
Analysenergebnisse, Ausdrucksweise für 772.
Ananasäther III, 805.
Anemometer 186. 192. III, 354. Tabellen für 193.
Anhängefläschchen für Nitrometer 156. 164.
Anhydrid s. Schwefelsäure, rauchende.
Anilin, Wirkung der Indikatoren auf 67. 76. 83 (s. Anilinöl). Bestimmung in Luft 927. 951. Eigenschaften des reinen III.

886, Erkennung III, 887, Erkennung kleiner Mengen von Anilin neben Toluidin und umgekehrt III, 897.
Anilinblau III, 1044. 1150 (s. Wasserblau, Alkaliblau etc.)
Anilinöl III, 886, Untersuchung des technischen III, 890, Blauanilin III, 892, Rotanilin III, 894.
Anilinsalz III, 893.
Anilinschwarz III, 1146. 1147.
Anilinviolett s. Methylviolett, Benzylviolett, Krystallviolett, Hofmanns Violett, Säureviolett etc., Nachweis in französ. Purpur III, 1200.
Animi III, 219.
Anisöl III, 377.
Ansiedeprobe für Silber II, 116, für Gold II, 148.
Ansiedescherben II, 119.
Anthracen, Qualitäten des Handels II, 763, Zusammensetzung des Rohanthracens II, 763, Probenahme II, 764, Analyse II, 764. III, 882, Lucksche (Höchster) Probe II, 764, Tabelle für Umrechnung des Anthrachinons in Anthracen II, 766, Verunreinigungen bei dieser Probe II, 766, Bestimmung im Steinkohlenteer II, 767, Erkennung und Bestimmung schädlicher Verunreinigungen (s. d.) II, 767.
Anthracenblau III, 1062.
Anthracenbraun III, 1059. 1140.
Anthracenfarbstoffe III, 1055.
Anthracengelb III, 1002. 1116.
Anthracenöl II, 742.
Anthracenrot III, 1014. 1136.
Anthracensäurebraun III, 1140.
Anthracensäureschwarz III, 1008.
Anthrachinon III, 930.
Anthrachinonschwarz III, 1086.
Anthragallol III, 1059.
Anthrapurpurin III, 1057.
Anthrazitschwarz III, 1008. 1090.
Antimon in Eisenerzen, Nachweis II, 3, Bestimmung II, 22, in Eisen II, 89. 90, goldhaltiges II, 168, in Kupfer II, 227, in Handelszinn II, 288, in Zinnlegierungen II, 290. in Arsenerzen II, 303, Trennung von Arsen und Zinn II, 309, in Handelszink II, 322.
Antimon, Erze II, 306, Bestimmung als antimonige Säure II, 307, durch Elektrolyse II, 307, Titration nach Mohr II, 308, nach Gooch und Gruener II, 308, durch Bestimmung des Schwefelwasserstoffs aus Schwefelantimon II, 309, Spezielle Methoden für Antimonerze, Antimonium crudum und Schlacken II, 310, für metallisches Antimon II, 311, Legierungen II, 312, Antimonpräparate und Farben II, 312.
Antimonblei s. Hartblei.
Antimonhaltige Gläser 670.
Antimonzinnober II, 818.
Apfelsäure, Zusatz zu Wein III, 652.
Apfelsaures Eisenextrakt III, 310.
Apollorot III, 994. 1134.
Aposafranine III, 1077.
Appretur III, 1244, Bestimmung in gemischten Faserstoffen III, 1227.
Appreturmittel, Untersuchung III, 1244.
Aprikosenkernöl III, 196.
Arachinsäure, Bestimmung III, 186.
Arachisöl III, 196.
Aräometer, Differential-A. 184, Bestimmungen über Anfertigung 185, für spezielle Zwecke 184, für Schwefelsäure 348 ff., für Salzsolen 402, Reduktionstabellen für 182. 352, für Öle, normale III, 86, kleine III, 87, Ablesung 178. 185, Kontrolle 178, für leichte Flüssigkeiten 178. 181. 183, Twaddells 179, Baumés 179. 180. 185. 348. III, 416, rationelles 181. 182, amerikanisches 181, holländisches 181, Cartiers 181, Becks 181, Vergleichungstabellen 182. 183. 352, für Zuckerlösungen s. Saccharometer.
Aräometrie 177.
Arão-Pyknometer 184.
Argentan II, 342.
Arnikagelb III, 1030. 1122.
Arnikanin III, 1035.
Arrak III, 587.
Arsen II, 295, Arsenerze II, 295, Trockene Proben II, 295, Gewichtsanalytische Bestimmung als Trisulfid II, 296, als Pentasulfid II, 296, als Ammoniummagnesiumarsenat II, 297, als Silberarsenat II, 298, als Arsenpentoxyd II, 299, Maßanalytische Methoden II, 299, für arsenige Säure II, 299, für Arsensäure II, 300, Spezielle Methoden für Erze, Speisen, Abbrände II, 301, Freiberger Verfahren II, 301, für Arsen oder Fliegenstein II, 301, für rohe arsenige Säure (Giftmehl), Flugstaub II, 303, in Realgar- und Auripigment II, 304, in Fuchsin und Rückständen II, 304, Methode der schwedischen Chemiker II, 306, in Kohlen 249, in Schwefel 266. 268, in Schwefelkies 282, in Schwefelsäure, Nachweis 367, nach Marsh-Berzelius 368, nach der englischen Kommission 368, Betriebsprobe 371, elektrolytische Methode von Thorpe 372, andere Modifikationen 375, Proben von Reinsch 377, Gutzeit 377, Bettendorf 379, andere Proben 379, quantitative Bestimmuug 388, weitere Methoden II, 304, 305, Nachweis und Bestimmung in Salzsäure 421, in Soda 469, in Kaliumchlorat 522, in Eisenerzen, Nachweis II, 4, Bestimmung II, 22, in Eisen II, 89, Titrimetrische Bestimmung II, 90, in Kupfer II, 226, in Handelszinn II, 285, in Zinnlegierungen II, 290, Unterscheidung von Antimon II, 305. 312, Trennung von Antimon und Zinn II, 309, Bestimmung in Handelszink II, 322, Nachweis in Futterkalk II, 467.
Arsenglas II, 304.
Arsenige Säure (s. a. Arsen), Titrierung mit Jodlösung 135, II, 299, Prüfung auf Reinheit 141, rohe, Prüfung II, 308.
Arsenigsaures Natron als Titrierflüssigkeit 140.
Arsensäure, Untersuchung III, 961.
Arsensaures Natron als Indikator zum Titrieren von Chloriden 142.
Arsenwasserstoff in Luft 932.
Asaprol s. Abrastol.
Asbest, Zubereitung für Gooch-Tiegel (s. d.) II, 400.

Asbestpappe 36.
Asche von Kohlen 245. 428, von Schwefel 267, von Kraftfuttermitteln II, 456. 469, von Zuckersäften III, 435, von Melasse III, 461.
Asphalt, Unterscheidung von Steinkohlenteerpech II, 796. III, 61, Gehalt in Rohpetrol III, 13, harter III, 13, weicher III, 14, Nachweis in Schmierölen III, 135, als Rohstoff für Kautschukwaren III, 329, s. Naturasphalt.
Asphaltpulver III, 61.
Asphaltstein III, 61.
Astatki III, 51.
Astralin III, 3.
Äther II, 484. III, 881, als Denaturierungsmittel für Alkohol III, 554.
Ätherdampf in Luft 944.
Ätherische Öle III, 368, Physikalische Konstanten III, 369, Spezif. Gewicht 369, Optisches Drehungsvermögen 369, Löslichkeit 369, Erstarrungspunkt 370, Fraktionierte Destillation 371, Chemische Untersuchungsmethoden III, 372, Bestimmung des Gehalts an Estern durch Verseifen 372, an freien Alkoholen durch Acetylieren 373, an Aldehyd durch Schimmels Bisulfidmethode 373, Kassiakölbchen 375, Nachweis von Spiritus 375, Nachweis von fettem Öl III, 375, von Mineralöl 376, von Terpentinöl 376, Konstanten und Eigenschaften einer Anzahl für Handel und Industrie wichtigeren ätherischen Öle (alphabetisch geordnet) III, 377, Nachweis in Branntwein III, 585.
Ätherverfahren von Rothe II, 10. 16.
Äthylanilin III, 907.
Äthyläther s. Äther.
Äthylbenzol II, 761.
Äthylblau III, 1076.
Äthylbromid III, 803.
Äthylbutyrat III, 804.
Äthylen, Bestimmung II, 564. 600.
Äthylenblau III, 1068.
Äthylgrün III, 1036. 1042.
Äthylnaphthylamin III, 911.
Äthylorange als Indikator 80. 90.
Äthylviolett III, 1098.
Atomgewichte 208.
Atropin III, 806.
Atropinsulfat III, 806.
Ätzkalk 491. 685, Stehvermögen 685, Löschfähigkeit 685, Ausgiebigkeit 686, Wasseraufnahme 687, s. Kalkbrei und Mörtel.
Ätznatron, Bestimmung neben kohlensaurem 86. 87. 432. 474, in Rohsodaschmelze 432, in Soda 471, Spez. Gew. von Lösungen 473, Probenahme 472.
Auerhahnfett III, 202.
Auflösen 26.
Aufsaugungsvermögen des Bodens 890.
Aufschließen 26, des Tons mit kohlensaurem Alkali 591. 708, mit Flußsäure 595, des Glases mit Soda 657, mit Flußsäure 661, von Farbgläsern 669.
Augenblicksgasmesser II, 657.
Auramin II, 829, III, 1035. 1120.
Aurantia III, 990. 1118.
Aurazin III, 1120.
Aurin III, 1049.
Auripigment II, 304.
Aurotin III, 1050.
Ausdehnungskoeffizienten von Mineralölen, Bestimmung III, 89.
Aushiebprobe II, 110.
Auslaufzeit bei Büretten, Pipetten etc. 47. 48.
Auslaugrückstand vom Leblanc-Verfahren 442, Unoxydierter 443, Bestimmung des Natrons 443, des Schwefels 444, Regenerationsverfahren nach Chance-Claus 444.
Austrittsgase aus den Bleikammern 335, Untersuchung auf Sauerstoff 335, auf Säuren 337, auf Stickoxyd 339, auf Stickoxydul 338, Berechnung der Verluste an Schwefel 341, aus der Salzsäurekondensation 415. 416.
Auswaschen von Niederschlägen 29.
Auswurfstoffe in Abwässern 873.
Autogengrau III, 1083.
Autogenschwarz III, 1083.
Azarin III, 997. 1128.
Azetylen s. Acetylen.
Azinfarbstoffe III, 1073.
Azingrün III, 1126.
Azoblau III, 1019. 1114.
Azobordeaux III, 999.
Azococheniille III, 999.
Azoeosin III, 1130.
Azofarbstoffe als Indikatoren 90, des Handels III, 991, für Zweibadverfahren III, 1029. Quantitative Bestimmung III. 991, einzelne III, 992.
Azoflavin III, 994. 1118.
Azofuchsin III, 1003. 1132.
Azogelb III, 994.
Azogrün III, 1039. 1076. 1124.
Azokardinal III, 1030.
Azokarmin III, 1077. 1134.
Azokorinth III, 1023.
Azolitmin 81, Azolitminpapier 95.
Azomauve III, 1019. 1114.
Azooxystilbenfarbstoffe III. 1030.
Azoorsellin III, 1018.
Azophorblau III, 914.
Azophorrot III, 916.
Azorubin III, 997.
Azosäureblau III, 1004. 1084.
Azosäuregelb III, 994.
Azosäurekarmin III, 1003. 1134.
Azosäurerubin III, 1132.
Azosäureschwarz III, 1009. 1090.
Azosäureviolett III, 1003.
Azoschwarz III, 1007.
Azoschwarzblau III, 1019. 1112.
Azotometer 144. 892. II, 386. 683. 696, Tabellen dafür 148
Azoviolett III, 1018. 1114.

Bakteriologische Untersuchung des Wassers 825, Probenahme 826, Nährgelatine 826, Zählung der Bakterien 828. 835. 836, Untersuchung von Abwässern 876.
Balata III, 367.
Balsame III, 265, Grenzwerte III, 279.
Barometer, Anwendung des Gasvolumeters als 173.
Barothermoskop 169.
Barrenprobe II, 110.
Barthels Benzinbrenner 38.
Barwood III, 1128.
Barytlösung für Maßanalyse 77. 85. 112. 115.
Barytsalze als Zusatz zum Ton 580.
Barytsalpeter II, 476.
Barytweiß II, 826.
Baryumsulfat, Vorsichtsmaßregeln bei Fällung 275. 276.

Baryumthiosulfat als Urmaß für Jodometrie 140.
Basen, Wirkung auf Indikatoren 67. 76. 82. 86. 89.
Basis in Weldonschlamm 494.
Basizität der Säuren gegenüber verschiedenen Indikatoren 89.
Baslerblau III, 1076. 1100.
Bastseife III, 978.
Batea II, 147. 148.
Baumé-Aräometer 179. 348, Tabellen für 182. 352. III, 416.
Baumwolle für Explosivstoffe II, 479, Nachw. von Baumwolle in Papier III, 755, Unterscheidung von Leinenfaser III, 1223, von anderen Fasern III, 1219. 1226, quantitative Trennung von Wolle III, 1226. 1227, von Wolle u. Seide 1227, Mikroskopische Prüfung III, 1238, Mercerisierte III, 1239.
Baumwollbraun III, 1012. 1142.
Baumwollfarbstoffe (Benzidinfarbstoffe) III, 1011.
Baumwollgelb III, 1012. 1032.
Baumwollorange III, 1033.
Baumwollrhodin III, 1054.
Baumwollsamenöl III, 179.
Bauxit 617. 625.
Bayöl III, 377.
Beizen mit Tannin, Tonerde, Chrom III, 980. 981, s. Farblacke.
Beizengelb III, 1001, 1118.
Beleuchtung für Titrierarbeiten 76. 142.
Belladonna III, 296. 302.
Benöl III, 196.
Benzalchlorid III, 926.
Benzaldehyd III, 807. 926.
Benzidin-Methode zur Best. von gebundener Schwefelsäure 280. 281.
Benzidin III, 913.
Benzidinfarbstoffe III, 1011.
Benzin III, 12. 19, Spez. Gew. III, 20, Verdampfungsprobe III, 20, Fraktion, Destillation III, 20, Entflammbarkeit III, 21, Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe III, 23, auf Terpentinöl u. Kienöl III, 23, Raffinationsgrad III, 24, Löslichkeit in absolutem Alkohol III, 24, als Rohstoff für Kautschukindustrie III, 330, als Denaturierungsmittel für Alkohol III, 355.
Benzin, leichtes III, 3.
Benzin, schweres III, 3.
Benzinbrenner 39.
Benzoazurin III, 1016. 1019. 1114.
Benzobraun III, 1028. 1142.
Benzocyanin III, 1022.
Benzodunkelbraun III, 1028.
Benzodunkelgrün III, 1025.
Benzoë III, 281.
Benzoechtgrau III, 1106.
Benzoechtrot III, 1032.
Benzoechtschwarz III, 1106.
Benzoësäure III, 811. 927.
Benzoflavin III, 1080. 1120.
Benzograu III, 1021. 1106.
Benzoindigblau III, 1021. 1112.
Benzol, Nachw. in Luft 943. 951, zum Karburieren im Leuchtgas II, 560, Bestimmung in Gasen II, 564. 596. 601. 602. 604. 607, Bestimmung des Ausbringens aus Teerölen durch Destillationsprobe II, 737, als Rohstoff für Kautschukindustrie III, 330, als Denaturierungsmittel für Alkohol III, 555.
Benzol des Handels, Arten II, 746, Zusammensetzung II, 746. III, 879, Bestimmung der Siedegrenzen II, 747. III, 880, Korrektionen dafür II, 749, Englische Probe II, 750. Bestimmung des spez. Gew. II, 750, der Verunreinigungen II, 750, von Schwefelkohlenstoff II, 750, von Schwefel II, 751, der Thiophene II, 752, der Paraffinkohlenwasserstoffe II, 754. III, 880, der verharzbaren und ungesättigten Verbindungen II, 755. Schwefelsäure-Test II, 756, Reinigungsverlust II, 755, Fraktionierte Destillation II, 756, Fraktionen II, 759, Trennung der Xylole II, 760, der Trimethylbenzole II, 761, Unterscheidung von Petroleum etc. II, 761, Eigenschaften des reinen III, 878, Handelssorten für Teerfarbenfabrikation III, 879, Untersuchung für diese III, 880.
Benzomarineblau III, 1022.
Benzonitrolbraun III, 1029. 1144.
Benzonitroldunkelbraun III, 1144.
Benzoolive III, 1024. 1126.
Benzoorange III, 1012. 1122.
Benzopurpurin als Indikator 67, als Farbstoff III, 1013. 1014. 1138.
Benzorot III, 1016.
Benzoschwarz III, 1021. 1106.
Benzoschwarzblau III, 1020. 1112. 1114.
Benzoschwarzbraun III, 1028. 1142.
Benzotrichlorid III, 926.
Benzylchlorid III, 925.
Benzylenchlorid III, 926.
Benzylviolett III, 1042.
Berechnung der Analysen 207.
Bergamottöl III, 377.
Bergblau II, 800.
Bergkieserit 534.
Berkefeld-Kerzen zur Filtration von Gerbstofflösungen III, 711.
Berlinerblau in Gasreinigungsmasse 563. II, 668, Untersuchung des käuflichen II, 799.
Bernstein III, 219. 280.
Bernsteinsäure in Wein III, 629. 652.
Berthelot-Brenner 35.
Berzelius-Lampe 39.
Beschwerung von Seide III, 1229.
Bessemerbirnen, Entnahme von Gasen aus 216.
Betriebsanalysen 5. 6.
Betriebssäuren im Bleikammerprozeß 342.
Biebricher Patentschwarz III, 1008. 1094.
Biebricher Scharlach III, 1005. 1130.
Bienenwachs III, 202. 236.
Bier III, 668, Definition III, 668, Herstellung III, 668, Rohmaterialien: Wasser III, 669, Hopfen 670 (s. d.), Gerste 674 (s. d.), Malz 678, Würze 685. Untersuchung III, 686, Spez. Gew. 686, Alkoholgehalt 686, Extraktgehalt 687, Vergärungsgrad 687, Maltose, Dextrin, Stickstoff, Säure 688, Kohlensäure, Glyzerin 689, Konservierungsmittel III, 689, Schweflige Säure 689, Salizylsäure, Borsäure, Fluor 690, Verfälschung III, 690, Neutralisation III, 690, Hopfensurrogate III, 691, Zuckerkuleur III, 691, Süßholz III, 691, Süßstoffe III, 692, Trübungen III, 693.

Bikarbonate von Eisen, Kalk und Magnesia in Salzsolen 404.
Bikarbonat-Analyse 475.
Bikarbonat-Kohlensäure 478.
Bikarbonatlaugen, CO_2 in 436
Birnäther III, 800.
Bismarckbraun III, 992. 1142.
Bisulfat 323.
Bisulfit 305.
Bitartratbestimmung III, 864.
Bittermandelöl III, 378. 809, künstliches (Benzaldehyd) III, 807. 926.
Bittermandelölgrün III, 1035.
Bittermandelölwasser 556.
Bitterstoffe in Branntweinen III, 582, im Hopfen III, 673.
Bitumen in Asphalt etc. III, 61.
Bixin III, 1205.
Blähprobe für Kohlen II, 557.
Blanc fixe II, 826.
Blätter (Drogen) III, 296.
Blattgold, unechtes II, 246.
Blaubestimmung in Gasreinigungsmasse s. d.
Blauholz III, 1090. 1185, Präparate aus III, 1193.
Blauholzextrakte III, 1186, Verfälschungen III. 1190, Wertbestimmung III, 1187. 1194, als Verfälschung in Orseillepräparaten III, 1200.
Blauholzschwarz III, 1147.
Blausäure 556. III, 567, s. Cyanwasserstoffsäure.
Blauschwarz B III, 1008.
Blei II, 249, Erze II, 250, Trockene Bleiproben für Erze II, 250, Niederschlagsprobe im Eisentiegel (Belgische Probe) II, 250, sonstige Proben (Deutsche Probe etc.) II, 252, Proben für oxydische Erze und Hüttenprodukte II, 252, nasse Bleiproben für Erze etc. II, 252, Gewichtsanalytische II, 252, Bestimmung des Bleis als Sulfat II, 253, als Metall II, 255, elektrolytische Abscheidung als Superoxyd II, 257, maßanalytische Methoden II, 259, Molybdatmethode von Alexander II, 259, Beebes Ferrocyankaliummethode II, 259, Chromatmethode II, 260, Analyse von Handelsblei (Weichblei, raffiniertem Blei) II, 260. 277, von Hartblei (Antimonblei) II, 265, von Werkblei II, 268, von Bleistein II, 270, Bleischlacken II, 270. Bleiglätte II, 270, Bleireichen Legierungen II, 270, Bleikrätzen 276. II, 272, Bleiaschen II, 272, Bleiglasuren II, 272, Blei in Zinnlegierungen s. d., in altem Weißmetall II, 292, in Zinkerzen etc. II, 320, in Rohzink II, 321. Bestimmung: in Kiesen 287, in Blende 292, in Schwefelsäure 383, in Trinkwasser 812. 835, im Boden 904, in Eisenerzen, Nachw. II, 3, Best. II, 22.
Bleiacetat II, 374.
Bleiaschen II, 272.
Bleichechtheit von Farbstoffen III, 985.
Bleigläser, Analyse 663.
Bleiglasuren 614. II, 272.
Bleiglätte II, 270. 276. 813.
Bleikammergase 335.
Bleikrätzen II, 251. 272.
Bleikrystallglas, Analyse 665.
Bleinitrat II, 375. 520.
Bleioxyd als Material für Glasfabrikation 640.
Bleischlacken II, 270.
Bleistein II, 269.
Bleisulfat II, 375.
Bleisuperoxyd II, 519. III, 958, s. a. Mennige.
Bleithiosulfat II, 520.
Bleiweiß II, 819.
Bleizucker II, 374.
Blende s. Zinkblende.
Blicksilber, Probieren auf Gold II, 166.
Blumendraht zur Einstellung von Chamäleonlösung 122. II, 134.
Blüten III, 299.
Blutholz III, 1185.
Blutlaugensalz, s. Ferro- u. Ferricyankalium.
Blutmehl II, 433.
Blutreaktion 865.
Bodenanalyse 884, Verschiedene Bodenarten 884, Allgemeine Gesichtspunkte zur Beurteilung von Boden 885, Mineralboden 886, Probenahme 886, Mechanische Untersuchung 887, Schlämmanalyse 887, Physikalische Untersuchung: Aufsaugungsvermögen 890, Wasserkapazität 890, Absorptionsgröße gegen Pflanzennährstoffe 891, Benetzungswärme 893. Chemische Untersuchung 893, Behandlung mit kohlensaurem Wasser 893, Behandlung mit kalter konz. Salzsäure 894, Best. von Eisenoxyd in Tonerde 894, Mangan 895, von Kalk und Magnesia 895, von Schwefelsäure 895, von Alkalien 895. Behandl. mit heißer konz. Salzsäure 896, mit konz. Schwefelsäure 896, mit Flußsäure 896, Bestimmung einzelner Bestandteile 897. Wasser 897, Humus 897. Kohlensäure 899, Gesamtstickstoff 900, Ammoniak 900. Salpetersäure 901, Chlor 901. Schwefel 901, Eisenoxydul 903, Best. von Kupfer, Blei 904, Zink 904. Moorboden 905, Probenahme 905, Untersuchung 906. Volumgewicht 906. Mineralbestandteile 906, Humus 907. Materialien zur Bedeckung 908.
Bodensatz von kaustischer Soda 449.
Bombe, kalorimetrische 257. II. 548.
Borax 637. 638, als Ursubstanz für Alkalimetrie 104.
Bordeaux III, 999. 1006. 1060. 1132.
Borneotalg III, 200.
Borsäure, Verhalten zu Indikatoren 77. 83. 86. 91. 95. Prüfung 636, Bestimmung 636. 637, Nachweis in Glas 655. 666, in Wein III. 640. 654, in Bier III, 690.
Borsäure-Gläser 667.
Branntwein und Liköre III, 562. Probenahme III, 562, Sinnenprüfung III, 563, Best. des spez. Gew. III, 563. 573, des Alkohols III, 563, von Extrakt in Asche III, 565, der freien Säuren III, 566 (Gesamtsäure 566, Caprinsäure 566, Ameisensäure 566, Buttersäure 567, Blausäure 566, des Zuckers III, 568, des Glyzerins III, 570, von Süßstoffen III, 571, von Fuselöl III, 571 (s. d.), Gesamtester III, 580, Prüfung auf Aldehyd III, 580, auf Furfurol III. 580, auf fremde Farbstoff- und schädliche Bitterstoffe

III, 581, Denaturierungsmittel III, 582, Nachw. v. renaturiertem Spiritus III, 584, von Schärfen u. Essenzen III, 584.
Branntwein, Beurteilung (Anforderungen) III, 587.
Branntweinessenz (Branntweinschärfe) III, 584.
Branntweinsorten, einzelne III, 585.
Brasilein III, 1211.
Brasilienholz III, 1210.
Brasilin III, 1211.
Brauerpech III, 694.
Braun SDP III, 1016.
Braunkohlenteeröle, Nachweis in Benzol II, 761, Untersuchung III, 66, Schwelversuche zur Feststellung der Ausbeute III, 67, Prüfung des Rohteers III, 68.
Braunschweiger Grün II, 810.
Braunstein, Analyse im Gasvolumeter 168. 486, Technische Untersuchung 484. II, 520, Feuchtigkeit 484, Aktiver Sauerstoff 485. 486, Kohlensäure 489, zur Zersetzung nötige Salzsäure 489, Betriebskontrolle 493, in der Glasfabrikation 643.
Braunstein, regenerierter, s. Weldonschlamm.
Brechungskoeffizient von Schmierölen III, 115, von Fetten und Ölen III, 155.
Brechweinstein III. 873.
Brechwurzel III, 803.
Bremerblau II, 800.
Brennpunkt von Petroleum III, 37.
Brennstoffe, Untersuchung 244, s. Kohlen etc., für Gasfabrikation II, 548 555, Verbrauch daran II, 554.
Brennwert s. Heizwert.
Brenzkatechin III, 812.
Briketts II, 794.
Brillantalizarinblau III, 1068. 1090.
Brillantalizarincyanin III, 1062. 1090.
Brillantanthrazurol III, 1098.
Brillantazurin III, 1019. 1114.
Brillantbordeaux III, 1132.
Brillantcrocein III, 1130.
Brillantdiazinblau III, 1075. 1102.
Brillantechtrot III, 997.
Brillantgallocyanin III, 1071.
Brillantgelb III, 1012. 1122.
Brillantgeranin III, 1034. 1138.
Brillantgrün III, 1036. 1126.
Brillantkongo III, 1015. 1138.
Brillantkresylblau III, 1069. 1104.
Brillantorange III, 997.
Brillantponceau III, 1130.
Brillantpurpurin III, 1015. 1138.
Brillantrosindulinrot III, 1076.
Brillantscharlach III, 998.
Brillantsulfonazurin III, 1096.
Brillantsulfonrot III, 1000.
Brillantwalkgrün III, 1049.
Britanniametall II, 286.
Brixgrade III, 414, Tabelle für III, 416. 426, reduzierte III, 434.
Brom, freies, Titrierung 135, Nachweis in Luft 933. 951, Untersuchung des käuflichen III, 954, zur Fällung von Mangan als Dioxyd II, 16.
Brömäthyl III, 933.
Brommethyl III, 932.
Bromnatronlauge 144. 150. 167. 168.
Bromoform III, 813.
Bronzefarben II, 827.
Bronzen II, 237. 241. 244. 245.
Bronzepulver II, 246.
Brucin als Reagens auf Stickstoffsäuren 364. 366. 787, zur kolorimetrischen Bestimmung von Salpetersäure 382. 788. 792.
Bucheckernöl III, 196.
Buckelblech II, 120.
Bukettstoffe in Wein III, 652.
Bunsenventil 123. 384. 486.
Buntebürette 218. II, 580.
Büretten, amtliche Eichung 47, Auslaufzeit 47, Konstruktion 55, Ablesung 56, Schwimmer 57, Visierblende 59, Halter für 60, selbsttätige Füllung 62, nach Gay-Lussac 119.
Butterfett III, 202. 206.
Butterrefraktometer III, 156.
Buttersäure III, 566.

Cachou III, 1213.
Cachou de Laval III, 1083.
Calciumkarbonat, Bestimmung im Gasvolumeter 167. 168. 170. 174, für Sodafabrikation 427, in Kalkstein für Mörtelindustrie 674. 677, in Knochenkohle III, 473 (s. a. Kohlensäure).
Calciumplumbat 641.
Campecheholz III, 1185.
Cadmium s. Kadmium.
Calcimeter 167. 170. 674. 699, von Scheibler-Dietrich 674, Tabelle 676, von Baur-Cramer-Schoch 676, von Scheibler III, 474.
Calciumacetat, technisches III, 821.
Calciumkarbid, Ausgangsmaterialien II, 706, Handelsprodukt II, 706, Probenahme II, 707, Verunreinigungen II, 706. 717, Gasausbeute II, 707. 717, Bestimmungsmethoden II, 710, Umrechnung auf 0° oder 15° II, 716, Bestimmung der Verunreinigungen II, 717, Bestimmung des Phosphors II, 718, Bestimmung d. Schwefels II, 721, Vollständige Analyse II, 722.
Camwood III, 1128.
Candlenußöl III, 179. 189. 196.
Capriblau III, 1069. 1104.
Caprinsäure III, 566.
Caput mortuum II, 811.
Carbazol s. Karbazol.
Carbonylzahl III, 278.
Carminette II, 816.
Carnallit 534.
Carnaubawachs III, 202.
Carvol III, 280.
Casselmanns Grün II, 810.
Catechu s. Katechu.
Cellulose s. Zellulose.
Cerasine III, 997.
Ceresin III, 78. 238. 239.
Cerise III, 1081.
Chamäleonlösung, empirische für Tannin 97, Definition 116, Darstellung 117. 120, Haltbarkeit 118, Ablesung 119, Verwendung bei Anwesenheit von Chloriden 119, Urprüfung mit Oxalsäure 120. 126, mit Oxalaten 122, mit Eisen 122, Elektrolyteisen 125, auf jodometrischem Wege 127, mit Wasserstoffsuperoxyd 127, auf gasvolumetrischem Wege (Nitrometer) 127. 168, Ausführung der Operation 129, Anwendungen 130, für Wasseranalyse 781.
Chamäleonmethode zur Eisenbestimmung 116, II, 33, zur Gerbstofftitrierung III, 700.
Chardonnet-Seide III, 1240. 1243.
Chargierte Seide III, 1228.
Chicagoblau III, 1114.

Chicagoorange III, 1030.
Chilisalpeter, Qualitative Untersuchung 306, Technische Probe (Refraktion) 307, Vollständige Analyse 308, Nitratbestimmung 309 (s. d.), Bestimmung des Perchlorats 320, Bestimmung des Chlorats 322, als Düngemittel II, 437, für Sprengstoffe II, 476.
China-Alkaloide, Titrierung 90,
Chinarinde III, 300.
Chinin III, 300. 813.
Chininhydrochlorid III, 816.
Chininsulfat III, 814.
Chinolinfarbstoffe III, 1079.
Chinolingelb II, 829, III, 1079. 1120.
Chinolinrot III, 1079.
Chinonimidfarbstoffe III, 1066.
Chinonoxime III, 1065.
Chinoxalinfarbstoffe III, 1079.
Chinoxime III, 1055.
Chlor, Nachweis in Salzsäure 424, Nachweis in Luft 933. 951, Bestimmung in Kautschukwaren III, 339.
Chlor, bleichendes oder freies, Bestimmung 135. 140 168. 495. 502. 505. 516. 517, in Abwässern 865, in Chlorkalk 506 (s. d.), Gewicht für 1 ccm bei verschiedenen Temperaturen und Barometerständen 516.
Chlor, Industrie 484, Betriebskontrolle 492, neben Salzsäure in Deacon-Gasen 495. 496, neben Kohlensäure 499. 501. 502. 513. 521, elektrolytisches 500. 502, in der Luft von Chlorkalkkammern 502, neben Chlorat 505, neben unterchloriger Säure 517.
Chlor, flüssiges, Eigenschaften 523.
Chloralhydrat III, 817.
Chloraminblau III, 1023.
Chloraminbraun III, 1032.
Chloramingelb III, 1032.
Chloramingrün III, 1026.
Chloraminorange III, 1032.
Chloraminschwarz III, 1021,
Chlorammonium als Ursubstanz für Alkalimetrie 104, Untersuchung II, 698.
Chlorate, Bestimmung in Chilisalpeter 322, Bestimmung in Chloratlaugen 505, Bestimmung in Bleichlaugen und elektrolytischen Laugen 518, in Kalisalpeter II, 473, von Kalium s. d., von Baryum II, 521.
Chloride, Einfluß auf Chamäleontitrierung 119, Bestimmung s. Chlornatrium, Bestimmung in Bleich- und elektrolytischen Laugen 520, in Trinkwasser 785. 832, in Kesselspeisewasser 840, in Abwässern 865, in Gaswasser II, 703, Grenzzahlen für Wein III, 658.
Chlorkalium, als Rohmaterial für Kalisalpeter 545, als Rohmaterial für Pottasche 547, Analyse des Staßfurter 540.
Chlorkalk, Titrierung 135. 140, Probenziehen 506, Bezeichnung der Grädigkeit 506, Spez. Gewicht der Lösungen 507, Bestimmung des bleichenden Chlors nach Gay-Lussac 507, Denigès 508, Graham-Otto 508, Bunsen 509, Pontius 510, Penot 511, Lunge (gasvolumetrisch) 511, Vanino 513.
Chlorkalkkammern, Gase aus 502.
Chlormagnesium s. Magnesiumchlorid.
Chlormethyl III, 932.
Chlornatrium (s. a. Kochsalz) Löslichkeit 402, Spez. Gewicht der Lösungen 403, Bestimmung durch Titrieren 135. 140. 168. 403. 407. 785, in Sulfat 411, in Rohsoda 432, in Staßfurter Chlorkalium 540,
Chlornatrium, reines, für analytische Zwecke 410.
Chloroform, Untersuchung III, 818, in der Luft 951, zum Denaturierern von Alkohol III, 556.
Chloropheninorange III. 1033.
Chlorprobe für Indigo III, 1182.
Chlorsäure, Bestimmung durch Jodlösung 135, s. Chlorate.
Chlorsaures Kali s. Kaliumchlorat und Chlorate.
Chlorschwefelprobe III, 176.
Chlorwasserstoff in Austrittsgasen der Salzsäurefabrikation 416, Bestimmung durch Titrieren s. Chlornatrium, Bestimmung in Salzsäure 424, in Luft 933. 951, Schädlichkeit 952.
Chlorzink II, 810. III, 957.
Chlorzinklösung III, 1216.
Cholesterin III, 136. 190. 193.
Chrom, Nachweisung in Aluminiumsulfat 621, Bestimmung II, 19. 44, in Eisenerzen, Nachweis II, 4, in Eisen II, 80, titrimetrische Bestimmung II, 83, bei Gegenwart von Vanadin II, 87, Nachweis II, 346, Bestimmung im Aluminium II, 359.
Chromacetat II, 370.
Chromalaun II, 370.
Chromanilschwarz III, 1106.
Chromate, Untersuchung II, 368, 803.
Chromate, Bestimmung in elektrolytischen Laugen 522.
Chromatschwarz III, 1092. 1106. 1108.
Chromazonblau III, 1004. 1100.
Chromazonrot III, 1004. 1134.
Chrombenzobraun III, 1024.
Chromblau III, 1049. 1090.
Chromechtrot III, 1136.
Chromechtschwarz III, 1094.
Chromeisen II, 80.
Chromeisenstein II, 346. 347.
Chromfarben II, 802, grüne II, 810.
Chromfluorid II, 370.
Chromgares Leder III, 747.
Chromgelb II, 802. 804.
Chromgelb GG III, 1001.
Chromgrün III, 1039 1124.
Chromin III, 1031.
Chromorange II, 802. 803. 807.
Chromotropfarben III, 1004. 1134.
Chromoxyd II, 811.
Chrompatentgrün III, 1124.
Chrompatentschwarz III, 1005. 1092.
Chromrot II, 807.
Chromsäure, Verhalten zu Indikatoren 86, Bestimmung durch Titrieren mit Jodlösung 135, Titrierung mit Ferrosulfat und Kaliumpermanganat II, 346.
Chromschwarz III, 1090.
Chromviolett III, 1039. 1050. 1092.
Chromzinnober II, 802. 803.
Chrysamin III, 1011. 1012. 1120.
Chrysanilin III, 1080.
Chrysaurein III, 996.
Chrysoidin III, 992. 1120.
Chrysoin III, 995.
Chrysolin III, 1051.

Chrysophenin III, 1011. 1122.
Cinnamein 276.
Citral III, 380.
Citratmethode für Phosphorsäure II, 399. 409.
Citronin III, 994.
Claus-Öfen, Austrittsgase 446.
Claytonechtschwarz III, 1046.
Claytongelb III, 1032. 1122.
Clayton-Tuchrot III, 1034. 1130.
Clematin III, 1074.
Cloth-oil tester III, 210.
Coal-brasses 288.
Coccinin III, 999.
Cochenille als Indikator 67.
Cochenille als Farbstoff III, 1128. 1206.
Cochenille ammoniacale III, 1207.
Coeruleum II, 801.
Cölestinblau III, 1072. 1090.
Colsaöl III, 196.
Copaivabalsam III, 279.
Corallin s. Korallin.
Cordit, Wärmeprobe für II, 509.
Cornish assay 287.
Correin III, 1072. 1104.
Cörulein III, 1054.
Cremor Tartari III, 872.
Crocein III, 998. 1006.
Croceinorange III, 997. 1118.
Croceinscharlach III, 1006. 1130.
Crotonöl III, 196.
Crumpsall Yellow III, 1001.
Cumaron II, 755.
Curcuma s. Kurkuma.
Curcasöl III, 196.
Cyan (Cyanide), Gewichtsanalytische Bestimmung 554, Maßanalytische Bestimmung nach Liebig 555. 558, nach Fordos und Gélis 555. 561, Bestimmung in Gasreinigungsmasse 563. II, 668. 671, Bestimmung in Gaswasser II, 686. 705, Bestimmung in Leuchtgas II, 632.
Cyanammonium 562.
Cyanide der Erdalkalien 562.
Cyandoppelsalze 570.
Cyaneisenfarben II, 797.
Cyanin III, 1079. 1096.
Cyankalium 557, Bestimmung nach Liebig 558, Bestimmung nach Fordos und Gélis 561.
Cyannatrium 561.
Cyanol III, 1038. 1098. 1100,
β-Cyanolgrün III, 1038. 1126.
Cyanosin III, 1053. 1134.
Cyanquecksilber 562.
Cyanschlamm von der Gasreinigung II, 677.
Cyanwasserstoffsäure, Bestimmung 556, Nachweis in Luft 942, Schädliche Mengen 951, Bestimmung in Bittermandelöl III, 378, Bestimmung in Branntwein III, 567, Vorkommen in Branntwein III, 586. 588.
Cyklamin III, 1053. 1134.
Cyklop-Cylinderöl III, 54.

Dachlack II, 746. 792
Dachschiefer 615.
Dammar III, 219.
Dämpfapparate für Probedrucken III, 981.
Dampfbad 38.
Dampfdichtebestimmung 166.
Dampfkesselspeisewasser s. Kesselspeisewasser.
Dampfzylinderöle s. Zylinderöle.
Dammarharz III, 282.
Darrprobe für Zement 749.
Dasymeter III, 480.
Deacon-Verfahren 484. 495, Gase desselben 495. 496.
Décreusage der Seide III, 1235.
Degras III, 726.
Delphinblau III, 1072. 1100.
Delphintran III, 198.
Deltametall II, 246.
Deltapurpurin III, 1013. 1138.
Denaturiertes Salz 409.
Denaturierungsmittel für Alkohol III, 551, für Branntweine III, 582.
Densimeter, Fleischers 178. 179.
Desinfektionspulver II, 788.
Destillationsapparate für Benzol II, 747. 756. 757. 758.
Deville-Ofen 583. 589. 590. 609.
Dextrin, in Kraftfuttermitteln II, 459, für Zündholzfabrikation II, 534, Untersuchung II, 536, Unterscheidung von Gummi II, 538, Bestimmung in süßen Maischen III, 536, Bestimmung in reifen Maischen III, 541, Nachweis in Wein III, 629, in Bier III, 688, Zusatz zu Wein III, 652.
Dextrose, Bestimmung III, 558, in Wein III, 636, nach Kjeldahl III, 637.
Dextrosequotient von süßer Maische III, 537.
Dezimalstellen bei Analysen-Berechnungen 208.
Diamantflavin III, 1013.
Diamantgelb III, 1001. 1116.
Diamantgrün III, 1035. 1036. 1124.
Diamantschwarz III, 1004. 1008. 1010. 1090.
Diamineralblau III, 1112.
Diamineralschwarz III, 1110.
Diaminfarben III, 1012. 1013. 1014. 1015. 1016. 1018. 1019. 1023. 1025. 1028. 1029. 1033. 1104. 1106. 1114. 1122. 1126. 1138. 1142. 1144.
Diaminoazotoluolsulfonsäure als Indikator 91.
Diaminogenblau III, 1008. 1112.
Diaminogenschwarz III, 1008.
Dianilgelb III, 1033. 1124.
Dianilschwarz III, 1010. 1030. 1106.
Dianisidin III, 913.
Diastase, Prüfung auf, in reifer Maische III, 538.
Diazinblau III, 1075. 1102.
Diazingrün III, 1075.
Diazinschwarz III, 1075. 1102.
Diazoblau III, 1012. 1028. 1112.
Diazobraun III, 1144.
Diazobrillantschwarz III, 1019. 1106.
Diazoschwarz III, 1019. 1106.
Diazurin III, 1019.
Dicksäfte III, 442, Bestimmung des Zuckers III, 442, der Raffinose III, 449.
Differential-Aräometer 184.
Differentialmanometer 188, von Seger 188, von König 189.
Digitalis III, 296.
Digitoxin III, 296.
Dikaöl III, 200.
Dilatometer III, 89.
Dimethylamidoazobenzol als Indikator 80. 90.
Dimethylanilin s. Methylanilin.
Dinitrobenzol III, 885.
Dinitrodibromfluorescein III, 1052.
Dinitrosoresorcin III, 1065.
Dinitrotoluol III, 885.
Dioxin III, 1066. 1124. 1140.
Diphenylamin, Reaktion auf Stickstoffsäuren 364, Untersuchung III, 909.
Diphenylaminblau III, 1046.
Diphenylaminorange III, 993.
Diphenylblau III, 1077.
Diphenylblauschwarz III, 1108
Diphenylbraun III, 1044.

Diphenylcitronin III, 1024.
Diphenylgelb III, 1024.
Diphenylmethanfarbstoffe III, 1035.
Diphenylnaphthylmethanfarbstoffe III, 1047.
Diphenylschwarz III, 1110.
Direktblau III, 1019.
Direktblauschwarz III, 1027.
Direktbraun III, 1028. 1144.
Direktgelb III, 1030.
Direktgrau III, 1019. 1122.
Direktindonblau III, 1022.
Direktschwarz III, 1021. 1106, aus Blauholz III, 1193.
Direkttiefschwarz III, 1026. 1027.
Döglingtran III, 202.
Dolomitzement 707.
Domingoalizarinbordeaux III, 1032.
Domingoalizarinbraun III, 1140.
Domingoalizarinschwarz III, 1092.
Domingoblau III, 1100.
Domingochromgrün III, 1124.
Doppelbrillantscharlach III, 1030.
Dorschleberöl III, 179. 189. 198.
Drachenblut III, 1213.
Drahtnetz 36.
Drogen III, 288. 289.
Druckmesser 186, einfacher 186, Pecletscher 187, Segers 188, Königs 189, Fletcher-Lunges 192.
Druckversuche für Probefärben III, 981.
Duisburger Verfahren zur Bestimmung von Kupfer in Kiesen 286.
Dulcin III, 571. 624. 639. 650, in Bier III, 692.
Düngemittel, Besondere Vorschriften für die Untersuchung der einzelnen II, 421, Vorbereitung der Proben II, 422, Bestimmung der Feuchtigkeit II, 422, Rohphosphate II, 423, Mineralphosphate II, 423, Guanophosphate II, 424, Knochenphosphate II, 425, Superphosphate II, 426, Thomasmehle II, 427, Peruguano II, 431, Fischguano, Fleischmehl, Poudrette etc. II, 433.
Düngemittel, künstliche II, 380, Allgemeine Untersuchungsmethoden II, 380, Stickstoffbestimmung s. d., Internationale Vorschriften für Untersuchung II, 442.
Düngergemische II, 441.
Dunkelblau III, 1028.
Dünnsaft s. Rübensaft.
Durana II, 246.
Durchschnittsproben 8. 10, von Gasen 213.
Dynamit, Analyse im Nitrometer 154. 164, Untersuchung als Sprengmittel II, 494, Sprenggelatine etc. II, 496, Stabilitätsprobe II, 506.
Dynamitsäure 333.

Eau de Javel 450. 515. 521, s. Bleichflüssigkeiten.
Ebenschwarz III, 1027.
Eboligrün III, 1025. 1126.
Ebonit III, 824.
E. C. Pulver II, 508.
Echtbraun III, 1142.
Echtgelb III, 993. 1118.
Echtgrün III, 1039. 1126.
Echtheitsproben für Farbstoffe III, 982, Echtheit III, 982 (gegen Wasser 982, Seife (Waschechtheit) 983, Walken 984, Alkali 984, Bleichen 985, Reiben 985, Schweiß 985, Bügeln 986, Dekatieren 986, Licht 986).
Echtlichtgelb III, 1034.
Echtrot III, 997. 1130.
Echtponceau III, 1006.
Echtsäureblau III, 1098.
Echtsäureeosin III, 1134.
Echtsäurephloxin III, 1054. 1136.
Echtsäureviolett III, 1044. 1054. 1096.
Echtscharlach III, 1006.
Echtschwarz III, 1065.
Echtsulfonviolett III, 1000.
Echtviolett III, 1008. 1094.
Echtwollblau III, 1044.
Eclipsblau III, 1086.
Eclipsbraun III, 1086.
Eclipsgelb III, 1084.
Eclipsgrün III, 1086.
Eclipsschwarz III, 1086. 1146.
Eichen (s. Normal-Eichungs-Kommission) 41, Mohrsches Liter 42, Einfluß des Luftdrucks 42, Eichen mit Wasser oder Quecksilber 43, Anwendung des wahren Liters 43, Normaltemperatur 43, Tabellen d. Normal-Eichungs-Kommission 45. 46, Vorschriften derselben 47, über Ausfluß (Ablauf) 47, Fehlergrenzen 48, Eichung durch Privatfirmen 50, durch die Chemiker selbst 50, mit der Ostwaldschen Pipette 51.
Eichgebühren 49.
Eichmetall II, 246.
Eidotter für Gerberei III, 731.
Eieröl III, 198.
Einguß (Kupellation) II, 124. 148.
Einstellungslineal s. Visierlineal.
Einteilung der chem.-techn. Untersuchungsmethoden 6.
Eintränkprobe II, 116.
Eisbärfett III, 202.
Eisen, reines zur Titerstellung von Chamäleon 124, elektrolytisches 125. II, 34, durch Wasserstoff reduziertes II, 288, Analyse II, 50, Beschaffenheit II, 50, Probenahme II, 51, Bestimmung von Silicium II, 51, Kohlenstoff II, 55 (s. d.), Mangan II, 69 (s. d.), Nickel II, 76. Aluminium II, 78, Chrom II, 80, Titrimetrische Bestimmung II, 83, Wolfram II, 84, Molybdän II, 86, Vanadin II, 86. Kupfer II, 87, Arsen und Antimon II, 89, Zinn II, 91, Schwefel II, 93, Phosphor II, 101, Sauerstoff II, 103, Schlacke II, 104.
Entfernung bei der Bestimmung von Schwefel (Schwefelsäure) 274. 275. 276.
Bestimmung in Abbränden von Schwefelkies 298, in Schwefelsäure 384, in Kochsalz 408, in Sulfat 411, Reduktion 384, Bestimmung auf kolorimetrischem Wege 385. 810, Nachweis und Bestimmung in Salzsäure 423, in Wasser 808. 840, in Zinkerzen II, 320, in Rohzink II, 321, Nachweisung in Tonerdesulfat 620, Bestimmung in demselben 625. 626, Bestimmung in Trinkwasser 808. 835, in Eisenerzen II, 12, durch Maßanalyse II, 32, Zinnchlorürmethode II, 32, Chamäleonmethode 116, II, 33, Kaliumbichromatmethode II, 37, Bestimmung v. Oxydul neben Oxyd II, 38, Trockene Proben II, 45.
Eisen, vernickeltes II, 344.

Eisenacetate II, 366.
Eisenalaun zur Titerstellung von Chamäleon 126, als Indikator bei der Titrierung nach Volhard 142, Untersuchung II, 366.
Eisenammoniumsulfat zur Titerstellung von Chamäleon 126.
Eisenbahnwagenöle III, 82.
Eisenbeizen II, 366.
Eisenchlorid II, 366. III, 958.
Eisendraht zur Titerstellung von Permanganat 122. 124.
Eisenerze II, 2, Qualitative Untersuchung II, 2, Nachweis von Wasser, Mangan, Phosphorsäure II, 2, von Schwefelsäure, Schwefel, Kupfer, Blei, Zink, Antimon II, 3, Arsen, Kobalt, Nickel Chrom, Titan II, 4, Vanadium II, 5, Quantitative Untersuchung II, 5, Probenahme II, 6, Bestimmung von Wasser bezw. Glühverlust II, 7, Auflösung II, 8, Unlöslicher Rückstand und Kieselsäure II, 9, Eisenoxyd und Tonerde II, 12, Mangan II, 14, Bestimmung von Kalk, Magnesia, Baryt, Alkalien, Kupfer, Blei, Arsen, Antimon II, 22, Phosphorsäure II, 25, Kohlensäure II, 30, Schwefelsäure und Schwefel II, 28, Titansäure II, 28, Wolframsäure II, 29, Maßanalytische Bestimmung von Eisen II, 32 (s. Eisen), Trockene Proben II, 45, Prüfung auf Reduzierbarkeit II, 46.
Eisenfarben II, 811.
Eisengallustinten III, 768. 783. 793, s. Tinte.
Eisenlack II, 792.
Eisenmennige II, 812.
Eisennitrat II, 366.
Eisenoxyd, Bestimmung neben Tonerde 594. 625. 661. 702. 714, Bestimmung im Boden 895, mit Tonerde in Düngemitteln nach Glaser II, 417, Trennung von Tonerde in Eisenerzen II, 10.
Eisenoxydul, Bestimmung neben Oxyd 626. 702. II, 38, Bestimmung im Boden 903. 908.
Eisensalze II, 364.
Eisenverbindungen, organische, in Soda 469.
Eisenvitriol II, 364.
Eismaschinenöle III, 82.
Eiweiß in Futterstoffen II, 450.
Eiweißverbindungen in Abwässern 865.
Elaïdinprobe III, 176.
Elain III, 230.
Elektrische Öfen 39.
Elektrische Widerstandspyrometer 201.
Elektrolyse, Stromquellen für II, 189, Apparate für II, 192, im Kupfervitriol zur Einstellung von Normalsäuren 105.
Elektrolytisches Kupfer II, 216.
Elektrolytische Laugen 450, 515.
Elektrum II, 146.
Elementaranalyse von Kohlen 250.
Elsässergrün III, 1066.
Emaille, Analyse 671.
Emailfarben III, 220.
Eminrot III, 1034.
Empirische Proben 4. 5. 6, für Chamäleonlösung 97.
Empyreuma in Essig III, 596, in Methylalkohol III, 833.
Emulgierbare (sog. wasserlösliche) Mineralöle III, 83. 147.
Englischrot II, 811.
Entenfett III, 202.
Entfärbungsmittel für Glas 642.
Entflammbarkeit III, 13, 32, s. a. Flammpunkt und Petroleumprober.
Entscheinungsmittel f. Mineralöle III, 84. 133.
Eosamin III, 998. 1134.
Eosin III, 1051. 1052. 1134. 1150.
Eosinlacke II, 830.
Eosinscharlach III, 1052.
Erdnußöl III, 196.
Erdöl s. Petroleum.
Erdölasphalt III, 54, Prüfung auf Zähigkeit III, 54, Schmelzpunktsbestimmung III, 55, Spezifisches Gewicht III, 56, Nachweis fremder Teere und Peche III, 56 (Fettpeche), Säure-, Ester- u. Verseifungszahlen III, 58, Säuregehalt der Destillate III, 59, Nachweis von Holzteer und Steinkohlenteer oder Pech III, 59, Nachweis von Naturasphalt III, 61, Bestimmung des Bitumens III, 62.
Erdölpech III, 54, s. Erdölasphalt.
Erdwachs III, 78.
Erhitzungsvorrichtungen 35.
Erieblau III, 1112.
Erika III, 1034. 1140.
Eriocyanin III, 1044. 1102.
Erioglaucin III, 1038. 1102.
Ersatzgummi II, 541.
Erstarrungspunkt von Fetten (Talgtiter) III, 226.
Erwärmen, Einfluß auf Empfindlichkeit von Indikatoren 69. 73.
Erythrin III, 1006. 1134.
Erythrosin III, 1052. 1134, als Indikator 91.
Erzproben, Vorbereitung II, 104.
Esparto in Papier III, 754.
Essig III, 589, Probenahme III, 589, Sinnenprüfung III, 590, Bestimmung der Gesamtsäure III, 590, Nachweis von freien Mineralsäuren III, 591, von freien, fremden organischen Säuren III, 591, Bestimmung von freien Mineralsäuren und organischen Säuren III, 592, des Alkohols III, 592, Verschiedene Prüfungen III, 593. 594, Konservierungsmittel III, 593, Ermittelung der Abstammung III, 594, Verschiedene Essigsorten III, 594, Beurteilung (Anforderungen) III, 595.
Essigäther II. 484. III, 819.
Essigessenz III, 596.
Essigsäure, Bestimmung in Essig III, 590, 596, Prüfung III, 820. 933, Spez. Gewichte III, 822. 934.
Essigsaurer Kalk III, 821.
Esterzahl III, 272.
Eucalyptus-Globulusöl III, 379.
Eugenol III, 381.
Eurhodin III, 1073.
Explosionsbürette, Buntes II, 584.
Explosionspipette nach Hempel 232, nach Pfeiffer II, 571. 597.
Explosivstoffe II, 471, s. Salpeter, Kalisalpeter, Salpetersäure und andere Rohmaterialien, Schwarzpulver II, 484, Nitrozellulose II, 486, Nitroglyzerin II, 493, Dynamite II, 494, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen II, 498, Rauchloses Pulver III, 500, Knallquecksilber und Zündsätze II, 502, Stabilitätsproben s. d.
Exsikkatoren 35.
Extrakt (Kunstwolle) III, 1236.
Extrakte, flüssige III, 306, dicke

und trockene III, 309, aus Farbhölzern III, 1186, 1194.
Extraktbestimmung in Branntwein III, 565, in Wein III, 602, in Gerste III, 677, in Malz III, 679, in Bier III, 687.
Extraktgehalt des Weines, normaler III, 647. 653. 661. 662.
Extraktionsapparate III, 204. 704. 713.
Extraktstoffe in Kraftfuttermitteln II, 458, 469.
Extrakttafel III, 665, von Balling III, 681.

Faktis III, 326, Weißer III, 327, Brauner III, 327, Wertbestimmung III, 328, Bestimmung in Kautschuk III, 341.
Fällen von Niederschlägen 28.
Färbemittel für Glas 643.
Farbenänderung bei Indikatoren s. Neutralisationspunkt.
Farbhölzer s. Blauholz, Rotholz etc.
Farbholzextrakte III, 1086, Wertbestimmung III, 1187. 1194.
Farblacke aus künstlichen Farbstoffen II, 828, III, 970. 981, Prüfung des Substrates II, 830.
Farbstoffe, anorganische II, 797, organische III, 878, Rohprodukte und Halbfabrikate dafür III, 878, Allgemeines über Untersuchung der III, 969, Vergleichung mit Typ III, 969, Beschaffenheit der Farbstoffe III, 969, Art der Fixierung auf der Faser III, 970, Farblacke III, 970. Alkalifarbstoffe III, 971, Direkt ziehende Baumwollfarbstoffe III, 971, Basische Farbstoffe III, 971, Säurefarbstoffe III, 971, Beizenfarbstoffe III, 972, Qualitative, orientierende Prüfung III, 971, Probefärben III, 972 (s. d.), Echtheitsproben III, 982 (s. d.), künstliche Farbstoffe des Handels III, 989, in der Natur vorkommende organische Farbstoffe III, 1155, F. in Tinten III, 764. 768. 776, Untersuchung, allgemeiner Gang für III, 1087, Tabellen der Reaktionen III, 1089, Untersuchung durch Spektroskop III, 1148.
Fasern s. Gespinstfasern; verholzte III, 1216.
Fäulnisfähigkeit d. Wassers 820.
Fehlergrenzen für geeichte Meßgefäße 48.
Fehlingsche Lösung 866. III, 402. 406. 436. 437. 558. 569. 857, für Dextrose nach Allihn III, 558.
Feinheitsprobe für Ultramarin II, 836. 838. 840.
Fekulometer III, 514.
Fenchel III, 299.
Fenchelöl III, 379.
Ferriammoniumsulfat s. Eisenalaun.
Ferricyankalium 569.
Ferrisulfat II, 865.
Ferrochrom s. Chromeisen.
Ferrocyan, Bestimmung in Sodalaugen 434, in Gasreinigungsmasse s. d., nach de Haën 568.
Ferrocyanammonium, Bestimmung nach Feld II, 671, Bestimmung in Gaswasser II, 686.
Ferrocyankalium, Rohmaterialien zur Fabrikation 563, Gasreinigungsmasse 563, Handelsprodukt 569.
Ferrocyannatrium 570.
Ferrosilicium s. Siliciumeisen.
Ferrotitan II, 54.
Festigkeit von Tonwaren 606, von Kalkmörtel 688, von Traß 696, von Romanzement 705, von Portlandzement 730, Bedingungen dafür 731, Herstellung der Proben 731, Maschinelle Herstellung des Mörtels 731, Einschlagen in Formen, Maschine von Böhme 732, von Tetmajer 733, Formen für Zug- und Druckproben 734, Entformen nach Michaëlis 735, Behandlung der Probekörper 736, Apparate zur Bestimmung der Zugfestigkeit nach Michaëlis 737, Normen dafür 739, für Druckfestigkeit nach Amsler-Laffon 739, nach G. Weber & Co. 742, Normen 743, Adhäsionsfestigkeit 744, Biegungsfestigkeit 744, Lochungsfestigkeit 747.
von Kautschukwaren III, 361.
Fett in Knochenmehl II, 435, in Kraftfuttermitteln II, 448. 469, in Melassefutter II, 465. 469, in Leim II, 530, in Leder III, 739, in Kunstwolle III, 1237.
Fette s. Öle, Fette und Wachse. Fette für Stearinsäureindustrie III, 225.
Fette Öle, Bestimmung in Mineralschmierölen III, 127, als Schmieröle III, 136, Mischungen mit Mineralöl als Schmieröl III, 137, Nachweis in ätherischen Ölen III, 375, s. Öle, Fette und Wachse.
Fettpeche III, 56, Unterscheidung von Petroleum- und Braunkohlenteerpech III, 57. Säure-, Ester- und Verseifungszahlen III, 58, Säuregehalt der Destillate III, 59, Kupfergehalt III, 59.
Fettsäuren, Bestimmung in konsistenten Maschinenfetten III, 144, in emulgierbaren Mineralölen III, 148, in Ölen, Fetten, Wachsen III, 152, Untersuchung III, 181, Neutralisationszahl III, 182, Bestimmung der Laktone (Anhydride) III, 183, Trennung der gesättigten von den ungesättigten III, 184, Jodzahlen der Fettsäuren und ihrer Glyzeride III, 184, Untersuchung der gesättigten Fettsäuren, Arachinsäure III, 186, Stearinsäure III, 186, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure III, 188, Oxydierte Fettsäuren III, 189, Tabellen der Konstanten III, 196 ff.
Feuchtigkeit s. Wasser, in Luft 919.
Feuerfestigkeit des Tons 582. Prüfung nach Bischof 582. 588, der Tonwaren 609.
Feuergefährlichkeit von Wollschmälzöl III, 210.
Feuerstein 636.
Feuerungen, Beurteilung s. Verbrennungsgase.
Filter, Veraschung 33, Trocknen 33.
Filterpumpen 30.
Filtrieren 30.
Filtrierkolben 30.
Fingerhutblätter III, 296.
Firnblau III, 1036.
Firnis III, 211. 215.
Firnisöle III, 212. 215.
Fischguano II, 433.
Fischöl III, 179. 189, japanisches III, 198.

Fisetholz III, 1116.
Flachs, neuseeländischer III, 1238.
Flachsfaser s. Leinen.
Flammpunkt von Benzin III, 21, von Leuchtpetroleum III, 31, Petroleumprober von Abel III, 31. 111, Zurückführung auf Normalbarometerstand III, 34, Tabelle dafür III, 36, von Mineralschmierölen III, 106. 109, Apparat v. Pensky-Martens III, 109, Versuche im offenen Tiegel III, 111, Vergleichung der Resultate III, 113.
Flavanilin III, 1079.
Flavazin III, 1034. 1120.
Flavazol III, 1001. 1116.
Flavescin als Indikator 67.
Flavin III, 1202.
Flavindulin III, 1079.
Flavophosphin III, 1120.
Flavopurpurin III, 1057.
Flechtenfarbstoffe III, 1197.
Fleischmehl II, 433.
Fletcher-Öfen 36.
Fliegenstein II, 303.
Florentiner Lack III, 1207.
Fluidextrakte III, 306.
Fluor, Bestimmung in Blende 293, Nachweis in Glas 656, Bestimmung in Flußspat 641, Glas 667, Düngemitteln II, 419. 431. 435.
Fluorescein III, 1050. 1120. 1150
Fluoreszenz von Mineralölen III, 84.
Fluoreszierendes Blau III, 1071.
Fluorometer 642.
Fluorverbindungen in Wein III, 641. 654, in Bier III, 690.
Fluorwasserstoff, Nachweis in Luft 934.
Flüssigkeiten, Probenahme von 17.
Flußsäure zum Aufschließen von Ton 595, von Glas 661.
Flußspat 641. 646.
Flußwasser 769.
Formaldehyd, Untersuchung III, 824. 935, Nachweis in Essig III, 594, Qualitative Reaktionen auf III, 936, Quantitative Untersuchung wäßriger Formaldehydlösungen III, 938, Bestimmung von Methylalkohol im Formaldehyd III, 948.
Formen für Festigkeitsprüfung von Zement 734.
Formylviolett III, 1096.
Französischer Purpur III, 1198. 1199.
Frostbeständigkeit von Tonwaren 608, von Portlandzement 788.
Früchte (Drogen) III, 299.
Fuchsia III, 1074.
Fuchsin III, 1041. 1138. 1150, Arsen in II, 304, Nachweis in Orseille und Persio III, 1200.
Fuchsinéchappés III, 899.
Füllmassen III, 450, Bestimmung der Trockensubstanz III, 450, Bestimmung des Gehaltes an Krystallen III, 452.
Furfurol in Branntwein III, 580.
Fuselöl, Prüfung III, 557, Bestimmung in Branntwein III, 571 (Apparat von Röse 571, Destillation des Branntweins 572, Bestimmung von dessen spez. Gew. 572, Verdünnung auf 24,7 Gewichtsproz. 573, Tabellen dafür 574 und 576, Ausschütteln mit Chloroform 574, Berechnung 575, Einstellung des Chloroform 578, Anreicherung des Fuselöls 579, Andere Verfahren 579).
Futterstoffe II, 447, s. Kraftfuttermittel, Grünfutter, Melassefutter etc., Vorschriften für Untersuchung im internationalen Großhandel II, 468.

Galambutter III, 200.
Galbanum III, 285.
Galenische Präparate III, 288. 304.
Gallacetophenon III, 1081.
Gallaminblau III, 1072.
Gallanilgrün III, 1073. 1124.
Gallanilindigo III, 1072.
Gallazin III, 1073. 1104.
Gallein II, 830. III, 1054. 1090.
Gallocyanin III, 1071. 1090.
Galloflavin III, 1081. 1116.
Gallussäure in Tinten III, 770. 787, Untersuchung der käuflichen III, 825. 928.
Gallustinten III, 768. 783. 793, Ursachen des Nachdunkelns III, 769, s. Tinte.
Galvanometer von d'Arsonval für thermoelektr. Pyrometer 203, Aufstellung und Behandlung 205.
Gambin III, 1066. 1124. 1140.
Gambir III, 289. 1213.
Gänsefett III, 202.
Gärfähigkeit der Melasse III, 524.
Garkupfer II, 216.
Garnierit II, 338.
Gärversuche m. Abwässern 875.
Gasanalyse, technische 213, s. Verbrennungsgase, Probenahme, Gasbüretten. Für Leuchtgas II, 545. 561, Apparat für G. von F. Fischer 233, Allgemeines über volumetrische Gasanalyse II, 561, Bestimmung der Gase durch Absorption 228. II, 563, d. Verbrennung II, 567 (s. d.), Gang der Untersuchung II, 576, Beispiel der Berechnung II, 587, Gasanalyse nach Jaeger II, 575. 588, nach Drehschmidt II, 590, nach Pfeiffer II, 593.
Gasbrenner 35.
Gasbürette von Cl. Winkler 217, von Bunte 218. II, 580, von Orsat-Fischer 221, von Orsat-Lunge 224, von Hempel 227, von F. Fischer 233, von Jaeger II, 588, von Drehschmidt II, 591, von Pfeiffer II, 594.
Gase, Probenahme 19. II, 580. 595, Meßinstrumente 53, der Schwefelsäurefabrikation 334, in Trinkwasser 814, in Abwässern 866, schädliche, in Luft s. d., schädlich wirkende Konzentrationen fremd. Gase in Luft 951. 952, Löslichkeit in Wasser 238. II, 577, Reduktion des Volumens auf Normalzustand 157. 158. 160. II, 577. 578, Arten der technischen II, 562, Bestimmung des spezifischen Gewichts II, 637, des Heizwertes 239. II, 644.
Gasfabrikation II, 545, Aufgaben des Chemikers II, 545, Ofenbetrieb II, 547 (s. d.), Vergasungsmaterialien II, 555, Gaskohle II, 555.
Gasglühlicht II, 658, Strümpfe für II, 660.
Gaskalorimeter von Junkers 239. II, 646, von F. Fischer 240, Korrektionstafel für II, 650.
Gaskohlen II, 555, Elementaranalyse II, 555, Zusammensetzung nach Bunte II, 556, nach St. Claire-Deville II, 556, laufende Prüfung II, 557, Bewertung durch Destil-

lation II, 557, Versuchsanstalt dafür II, 558.
Gasmeßapparate s. Gasvolumetrie, Allgem. Bemerkungen 177.
Gasmotorenöle III, 82.
Gasöl für Leuchtwassergas II, 559, III, 4, aus Rohpetroleum III, 45, Eigenschaften III, 45, Bestimmung der Gasausbeute III, 46, aus Braunkohlenteer III, 70.
Gasolin II, 560. III, 19, s. Benzin.
Gasreinigungsmasse, frische II, 662, Feuchtigkeit II, 663, Eisenbestimmung II, 663, Schwefelwasserstoff-Absorption II, 664.
Gasreinigungsmasse, gebrauchte, Zusammensetzung 563. II, 665, Probeziehen 563. 564. II, 666, Verarbeitung 564. 568. 571, Wasserbestimmung 563. II, 666, Blaubestimmung 563. II, 668, n. Knublauch 564. II, 669, n. Zulkowsky 565, nach Nauß 566, nach Moldenhauer und Leybold 567, nach Drehschmidt 567, nach Feld II, 671, Bestimmung des Rhodans 571, Bestimmung des Schwefels 271. II, 666, Bestimmung des Ammoniaks II, 674.
Gasretortenbetrieb II, 549.
Gasschwefel, Untersuchung 271, s. Gasreinigungsmasse.
Gasuhren (Gasmesser) II, 657.
Gasvolumeter 158. 316, Einstellung 159. 162, feuchte u. trockene 161, Klammern für 163, verschiedene Formen 164, Schüttelgefäß 164, für Kohlensäure 170, Universalgasvolumeter 175.
Gasvolumetrie 144, Eichung der Apparate für 53. 177, Verschiedene Apparate 144. 158, Tabelle für Abwägung der Substanzen 167, s. Gasvolumeter, Nitrometer, Azotometer.
Gasvolumetrische Methoden zur Titerstellung von Säure 105. 106, von Chamäleon 127, von Jodlösung 133, Tabellen für 167.
Gaswage von Lux 190. 303. II, 644.
Gaswasser, Zusammensetzung II, 677, Spez. Gewicht II, 678, Bestimmung des schwach gebundenen (freien) Ammoniaks II, 679, des gesamten Ammoniaks II, 680. 681, Vollständige Analyse nach Dyson II, 683, Vollständige Analyse nach Pfeiffer II, 683, Vollständige Analyse nach Linder II, 702, Kalk für Destillation II, 687.
Gay-Lussac-Austrittsgase 335.
Gay-Lussac-Säure 344.
Gelatine III, 826.
Gelatine-Dynamit II, 496, Stabilitätsprobe II, 507.
Gelatineseide III, 1244.
Gelbbeeren III, 1204.
Gelbguß II, 246.
Gelbholz III, 1116. 1203.
Generatorgas 233. 238. II, 548, 562.
Gentianin III, 1068.
Geranin III, 1034. 1140.
Geraniumöl III, 379.
Gerbereibetrieb III, 732, Bestimmung des Gerbstoffs in den Brühen III, 733, der Säure in den Brühen III, 733 (nach Procter 734, nach Kohnstein und Simand 734, nach Koch 735, nach Simand 736).
Gerbstoff, Bestimmung in Wein III, 625, nach Nessler und Barth III, 626, im Hopfen III, 672, in Leder III, 739. 740, als Zusatz zu Farbholzextrakten III, 1187.
Gerbstoff-Bestimmungen, Allgemeines III, 698, Methode von Löwenthal-v. Schroeder III, 700, Extraktionsapparat dafür, Aräometrische (Spindel-) Methode III. 706, Bestimmung der Feuchtigkeit III, 707, der Zuckerstoffe III, 707, Gewichtsanalyt. Verfahren der Internationalen Konferenz III, 708, (Probenahme 708, Vorbereitung zur Analyse 709, Herstellung des Auszuges 710, Auflösung von Extrakten 711, Ausziehen fester Gerbmaterialien 713, Bestimmung des Löslichen 714, der Nichtgerbstoffe 714, Glockenfilter 715, Feuchtigkeit 716, Analysenbericht 716), in Gerbebrühen III, 733.
Gerbstoff-Extrakte, Probenahme III, 708, Vorbereitung der Proben III, 709, Herstellung des Auszuges III, 711, Unterscheidung der einzelnen III. 721.
Gerste III, 526, Eigenschaften guter Malzgerste III, 674, Untersuchung III, 674, Gewicht 675, Sortierung 676, Keimfähigkeit 675, Spelzengewicht 676, Mehligkeit 676, Wassergehalt 676, Stickstoff 676, Stärkemehl 677, Extraktgehalt 677, Mineralstoffe 677, Prüfung auf Schwefelung 678.
Gerstenstärke III, 506.
Gesamtsäure in Röstgasen 299. 302.
Geschichte der chemisch-technischen Analyse 3.
Geschwindigkeit in Gasströmen, Messung 191, Tabellen über 193
Gespinstfasern III, 1215, Reagentien zur Prüfung III, 1215, Tabellen für chemische Prüfung III, 1219. 1226, Unterscheidung von tierischen und pflanzlichen III, 1221, Unterscheidung von Wolle u. Seide III, 1223, von Baumwolle und Leinenfaser III, 1223, von Jute, Leinen, Hanf III, 1225, von verschiedenen Fasern III, 1226, Quantitative Trennung von Baumwolle und Wolle III, 1226, desgl. von Baumwolle, Wolle und Seide III, 1227, Untersuchung beschwerter Seide III, 1228, Mikroskopische Untersuchung III, 1237, Mercerisierte Baumwolle III. 1239, Kunstseide III, 1240.
Getreide, Untersuchung f. Malzbereitung III, 526, s. a. Gerste.
Giftmehl II, 303.
Gips 765, als Düngemittel II, 436, in Wein s. Schwefelsäure.
Giroflé III, 1074.
Glanzstoff III, 1241.
Glas, Qualität für Maßanalyse 65, Rohmaterialien 634, Entfärbungsmittel 642, Färbemittel 643, Zusammensetzung 646, Alkalikalkgläser 646, Tonerdekalkgläser 647, Borosilikatgläser 647, Bleigläser 647, Wetterbeständigkeit 647, Widerstand gegen Wasser und chemische Agentien 647.

Prüfung darauf 652, Bestandteile 654, Analyse, qualitative 654, desgl. quantitative 657, Vorbereitung 657, Aufschließung mit Soda 657. 658, mit Flußsäure 661, Analyse von Bleigläsern: Halbkrystall 663, Bleikrystallglas 665, Analyse von borsäurehaltigem 666, von fluorhaltigem 667, von phosphorsäurehaltigem 668, von Farbgläsern 669.
Glasemaille 671. 672.
Glasscherben 642.
Glasuren 610. 611. 614, bleihaltige 614. II, 272, Verwitterbarkeit 614.
Glasurrisse bei Tonwaren 605.
Glaubersalz s. Sulfat.
Gloversäure 343.
Glühen in Tiegeln 34, 413.
Glühprobe für Zement 749.
Glühkörper II, 658.
Glühstrümpfe II, 660.
Glukose, s. Zucker, Invertzucker, Traubenzucker.
Glycinblau III, 1019. 1112.
Glycinkorinth III, 1018.
Glycinrot III, 1015. 1138.
Glyzeride III, 151. 171, Jodzahlen der Glyzeride von Fettsäuren III, 185.
Glyzerin, für Explosivstoffe II, 480, III, 256, Nachweis in konsistenten Maschinenfetten III, 146, Bestimmung in Fetten und Ölen III, 173, Acetinverfahren III, 173, Nachweis in Seife III, 250, Untersuchung von Rohglyzerin III, 254, Saponifikations-Rohglyzerin III, 254, Destillations-Rohglyzerin III, 255, Seifenlaugenglyzerin III, 256, Destillationsglyzerin III, 256, Dynamitglyzerin III, 256, Nitrierungs- und Scheidungsprobe III, 257, Chemisch reines Glyzerin III, 259, Spezifische Gewichte von wäßrigen Glyzerinlösungen III, 259, Spezifische Gewichte u. Brechungsindex von Glyzerinlösungen III, 261, Differenzen zwischen Brechungsindex von wäßrigen Glyzerinlösungen und reinem Wasser III, 262, Bestimmung durch Oxydationsmethode III, 262, Bestimmung v. Verunreinigungen III, 263, in Branntwein III, 570, in Wein III, 607, Zusatz zu Wein III, 654. 662, zu Bier III, 689.
Goabutter III, 200.
Gold II, 146, Golderze II, 146, Trockene Proben dafür II, 147, Vorproben II, 147, Schlämmvorrichtungen II, 147, Ansiedeprobe II, 148, Tiegelprobe II, 149, Abtreiben des Güldischen Bleis II, 151, Scheidung II, 151, Plattners quantitative Lötrohrprobe II, 153, Plattners Chlorationsverfahren II, 153, Sonstige Goldextraktionsmethoden II, 154, Nachweis geringer Goldmengen II, 155, Kolorimetrische Goldprobe II, 155, Gold in Goldbädern II, 157, Gold und Platin aus Lösungen II, 157.
Goldähnliche Legierungen II, 168.
Goldbäder II, 157.
Goldlegierungen II, 158. 167, Scheidung mittels Salpetersäure, Quartation II, 158, Vorproben für kupferhaltige Legierungen II, 158, Strichprobe II, 158, für kupferhaltige Legierungen II, 159, Hauptprobe II, 160, Röllchenprobe II, 160, Verbesserung von Bock II, 164, Einfluß der Platinmetalle II, 164, Güldisch-Probe (Staubprobe) II, 165, Quartation mit Kadmium II, 166, Goldamalgam II, 167.
Goldorange III, 996.
Goldsalze II, 379.
Goldschwefel III, 332. 340.
Gooch-Tiegel 31. 413. II, 319, 400. 402.
Granalienprobe II, 107.
Granatrot II, 816.
Graphit II, 818, in Eisen II, 55. 65.
Grenade III, 1081.
Grenadin III, 1081.
Grenat en pâte III, 1002.
Grünfutter II, 461.
Grünspan, krystallisierter II, 374.
Guajakharz III, 283.
Guanophosphate II, 424. 433. Peruguano etc. II, 431.
Guignetsgrün II, 811.
Guineagrün III, 1037. 1126.
Guinea-Karmin III, 998. 1136.
Güldisches Blei II, 151.
Güldisch-Probe II, 165.
Gummi, arabisches II, 536. 540, Senegal II, 537, Traganth II, 538, Unterscheidung voneinander und von Dextrin II, 538, Ersatzgummi II, 541, Nachw. in Wein III, 624, Zusatz zu Wein III, 653.
Gummiharze III, 265. 285.
Guttapercha III, 363, Herkommen u. Eigenschaften III, 363, Untersuchung III, 364. Mechanische Verunreinigungen III, 365, Harzgehalt III, 365, Erweichungspunkt III, 366, Chemische Analyse III, 366.

Haferstärke III, 508.
Hahn des Nitrometers 152.
Hahnröhre zum Abwägen von Säuren 394.
Haifischöl III, 179. 189. 198.
Halbleinen III, 1224.
Halbwollschwarz III, 1009. 1010. 1146.
Haltbarkeit von Abwässern 874.
Hämateïn III, 1186.
Hämatoxylin als Indikator 67, im Blauholz III, 1185. 1186.
Hamburger Weiß II, 821.
Hammelfett III, 202.
Hammelklauenöl III, 198.
Handelsgrade der Soda 458.
Hanf, Nachw. in Papier III, 755, Unterscheidung von anderen Fasern III, 1219. 1225. 1226, durch das Mikroskop III, 1238.
Hanföl III, 196.
Hargreaves-Verfahren 417.
Hartblei II, 131. 265. 271.
Härte von Tonwaren 605, von Wasser 775, Bestimmung auf alkalimetr. Wege 776, durch Seifenlösung nach Clark 776, 838, Gesamthärte, permanente Härte 779. 837. 838. 839. 843. 845, Zulässige Härte 832.
Härtegrade 775. 837.
Härteskala von Mohs 605.
Hartgummi III, 324, Analyse III, 351.
Hartlot II, 246.
Hartsalz 534.
Härtungskohle II, 55.
Harz (s. a. Kolophonium) für Ultramarinfabrikation II, 834, Nachweis u. Bestimmung in Schmierölen III, 119, unver-

seifbare Anteile III, 122, in emulgierbaren Mineralölen III, 149, in Kautschuk III, 317, in Guttapercha III, 364.
Harzalkohole III, 278.
Harze, Untersuchung III, 265, Harzanalyse, Methoden III, 266, Definitionen der Säurezahl, Verseifungszahl etc. III, 268, Bestimmung der Säurezahl III, 270, Bestimmung der Esterzahl III, 272, Bestimmung der Verseifungszahl III, 272, Bestimmung von Wasser und Asche III, 273, Bestimmung des alkoholllöslichen Anteils III, 274, im Extraktionsapparat 274, durch Osmose 274, alkoholunlöslicher Anteil III, 275, von anderen Lösungsmitteln Aufgenommenes III, 274, Best. des spezif. Gewichts III, 276, Best. d. Cinnameins etc. im Perubalsam III, 276, Grenzwerte u. Anforderungen III, 279. 280.
Harzleim in Papier III, 758.
Harzöl als Transformatorenöl III, 50, Nachweis in Schmierölen (s. a. Harz) III, 129, Farbenreaktionen III, 129, andere Reaktionen III, 129, quantit. Nachw. in Mineralöl III, 130. 194. 195.
Harzsäuren, Best. in Seife III, 248, Best. in Harzen III, 278.
Harzzahl III, 269.
Haselnußöl III, 196.
Hasenfett III, 202.
Hautpulver III, 699. 717.
Hederichöl III, 196.
Hefe, reife III, 545, Vergärungsgrad III, 545, mikroskopische Untersuchung III, 545, Hefezählung III, 545, s. a. Preßhefe.
Hefengut, Untersuchung III, 544.
Hefenwein III, 650.
Hehnersche Zahl III, 169. 170. 174, Tabelle für Öle, Fette, Wachse III, 196—202.
Heizgase, Analyse 213, s. Generatorgas etc.
Heizöle III, 51.
Heizwert von Gasen (s. Gaskalorimeter), Bestimmg. 239. 240. II, 644. 646, von Kohlen 250. II, 548, Best. durch Elementaranalyse 250, durch Dulongs Formel 252, II, 548, durch Kalorimeter 253 (s. d.), von Gasöl II, 559.
Helgolandgelb III, 1013.
Helianthin als Indikator 73, s. Methylorange; als Farbstoff III, 994.
Heliotrop III, 1018. 1114.
Helvetiablau III, 1047. 1104.
Hematine III, 1193.
Hempel-Bürette 227.
Heraeusscher elektrischer Ofen 39.
Heringsöl III, 198.
Hessisch-Bordeaux III, 1015.
Hessischbraun III, 1142.
Hessisch-Brillantpurpur III, 1015. 1140.
Hessischgelb III, 1012. 1122.
Hessischpurpur III, 1015, 1138.
Hessischviolett III, 1018.
Heu II, 461.
Hexabromidprobe für Öle und Fette III, 178.
Hirschtalg III, 202.
Hochofenpech II, 795.
Hochofenschlacken II, 30.
Höchster Anthracenprobe II, 764.
Höchster Neublau III, 1044. 1096.
Hofmanns Violett III, 1042.
Holländer Weiß II, 821.
Höllenstein II, 378.
Holz, Untersuchung als Brennstoff 244.
Holzgeist als Denaturierungsmittel (Amtliche Vorschriften) III, 551, s. Methylalkohol.
Holzkohle für Explosivstoffe II, 477.
Holzmehl für Explosivstoffe II, 477.
Holzschliff in Papier III, 753. 756. 757.
Holzstoff s. Lignin.
Holzteerpech II, 795. III, 59.
Holzteer, Nachweis in Erdölasphalt III, 59.
Homophosphin III, 1080.
Hopfen III, 670, Hopfensorten III, 670, Mechanische Prüfung 671, Chemische Bestandteile 671, Bestimmung des Wassers III, 671, Prüfung auf Schwefelung 671, Bestimmung des Gerbstoffs 672, der Hopfenharze III, 673, der Bitterstoffe III, 673, Asche III, 674.
Hopfenharze III, 671. 673.
Hopfensurrogate III, 691.
Hornmehl II, 433.
Humus, Bestimmung im Boden 897.
Humussäure, freie 907.
Hydrastisextrakt III, 308.
Hydrastiswurzel III, 303.
Hydraulische Faktoren 718.
Hydraulische Kalke 699, Analyse 700, Festigkeit 703, Abbindezeit 704, Volumbeständigkeit 704, künstl. s. Portlandzement.
Hydraulischer Modul 705. 718.
Hydraulische Mörtel 699.
Hydraulische Zuschläge 718.
Hydrazingelb III, 1034.
Hydrochinon III, 827.
Hydrosulfitküpe III, 1157.
Hydrosulfitlösung zur Extraktion von Indigo III, 1157. 1169. 1173, Wertbestimmung III, 1182.
Hygrometer 921.
Hyoscyamin III, 806. 807.
Hypochlorite s. Chlorkalk, Bestimmung 135. 507, neben unterchloriger Säure 517.

Ichthyol III, 18.
Ilsemannsche Bleiprobe II, 252.
Immedialblau III, 1085.
Immedialdirektblau III, 1085. 1116.
Immedialgelb III, 1084.
Immedialindon III, 1085.
Immedialkatechu III, 1085. 1144.
Immedialreinblau III, 1085. 1116.
Immedialschwarz III, 1085. 1105. 1144.
Indalizarin III, 1073.
Indalizaringrün III, 1073. 1124.
Indaminblau III, 1100.
Indanthren III, 1064. 1112.
Indazin III, 1075. 1100.
Inden II, 756.
Indigblau III, 1157.
Indigblauschwefelsäure III, 1158.
Indigenblau III, 1022.
Indigkarmin III, 1158.
Indigküpen III, 1168.
Indigo, natürlicher III, 1082. 1083. 1090. 1155, Handelssorten III, 1155, asiatischer III, 1155, afrikanischer III, 1156, amerikanischer III, 1157. Bestandteile III, 1157, Gehalt an Indigblau (Indigotin III, 1157, Indigopräparate III, 1158, Indigokarmin III, 1158, Wertprüfung III, 1159. Probefärben III, 1160. 1181. Kolorimetrische Prüfung III, 1162, Bestimmung nach Ulzer u. a. III, 1164, Extraktions-

methode III, 1165, für synthetischen Indigo III, 1167, Reduktions- (Küpen-) Methoden III, 1168, Zinkküpe III, 1169, Hydrosulfitküpe III, 1169. 1172. 1175, Vanadinküpe III, 1170, Oxydationsmethoden III, 1176, mit Permanganat III, 1176, Kritik dieser Methoden III, 1179, Chlorprobe III, 1182, Bestimmung auf der Faser III, 1182, Nachweis auf Wolle III, 1185.
Indigo, roter III, 1199.
Indigo, synthetischer III, 1082. 1162. 1167. 1180.
Indigoersatz III, 1193.
Indigoextrakt III, 1096.
Indigofarbstoffe III, 1082.
Indigopräparate III, 1158.
Indigo pur III, 1083.
Indigopurpur III, 1159.
Indigorein III, 1082.
Indigosalz III, 1082.
Indigotin III, 1157.
Indigo-Methode für Bestimmung der Salpetersäure 789.
Indigrot III, 1157.
Indikatoren, Einfluß des Glases auf 65, Erklärung 65, Einteilung 66, Wirkung auf Säuren 67, auf Basen 68, auf Salze 93, Empfindlichkeit 68, bei Gegenwart von Alkohol 69, beim Erwärmen 69. 74. 75, Theorie 70, Neutralisationspunkt, Verschiedenheit b. verschiedenen Indikatoren 72. 93, Tabelle der Basizität für verschiedene 89, Verschiedene 90.
Indirubin III, 1157.
Indischgelb III, 994.
Indochromin III, 1068.
Indochromogen III, 1068.
Indocyanin III, 1096. 1098. 1102.
Indoin III, 1075.
Indoinblau III, 1100.
Indolblau III, 1104.
Indophenol III, 1066.
Indophor III, 1082.
Induline III, 1077. 1098.
Indulinscharlach III, 1077. 1138.
Insektenwachs (Chines. Wachs) III, 202.
Instrumente für Maßanalyse 55.
Inversion des Rohrzuckers für Gewichtsanalyse III, 408, für polarimetrische Zwecke III, 442, der Stärke III, 496. 520.
Invertzucker III, 401, Allgemeines über dessen Bestimmung III, 401, Reduktion von Kupferlösungen III, 401, Fehlingsche Lösung III, 402, gewichtsanalytische Bestimmung geringer Mengen (bis 1 %) I. neben Rohrzucker III, 402, Tabellen dafür III, 405, gewichtsanalytische Bestimmung größerer Mengen I. neben Rohrzucker III, 406, Tabelle dafür III, 407, Bestimmung des Gesamtzuckers nach Inversion III, 408, Tabelle dafür III, 409, maßanalytische Bestimmung III, 410, Claassens Methode dafür III, 411, Bestimmung in Dünnsaft nach Claassen III, 436. 437, in Dicksaft III, 442, in Melasse III, 460. 461.
Invertzucker (reduzierender Zucker) in Kolonialzucker III, 488, Tabelle von Winter für Bestimmung III, 490, Bestimmung nach Meißl III, 560, Bestimmung in Wein III, 611.
Ipecacuhana III, 303.
Irisamin III, 1054.
Irisviolett III, 1074.
Isatinreaktion auf Thiophene II, 752.
Isopurpurin III, 1057.
Isosulfocyanallyl, Best. in Senföl III, 384.
Italienisch-Grün III, 1084. 1126.

Jambaöl III, 196.
Janusfarben III, 1010. 1102. 1104. 1118. 1124. 1128. 1140.
Japanfischöl (Japantalg) III, 179. 189. 198. 722.
Japanwachs III, 200.
Jaune Indien III, 994.
Jaune solide III, 1118.
Jenaer Resistenzglas 65. 66.
Jetschwarz III, 1094.
Jod, umsublimiertes 131, Jod, reines 137. 138, Untersuchung des käuflichen III, 954, Nachweisung in Chilisalpeter 306, in Salpetersäure 331, in Salpeterlaugen 545, in Kalisalpeter 547, in Trinkwasser 786, in Luft 933. 951.
Jodäthyl III, 933.
Jodeosin als Indikator 67. 68. 91.
Jodgrün III, 1150.
Jodlösung, normale 131, Urprüfung 133, Verwendungen 135.
Jodmethyl III, 932.
Jodoform, Untersuchung III, 828, zum Denaturieren von Alkohol III, 556.
Jodometrie 131, Anwendungen 135, Empfindlichkeit 136.
Jodometrische Methoden zur Einstellung von Normalsäuren 105.
Jodsäure zur Urprüfung von Thiosulfatlösung 139.
Jodsaure Salze im Chilisalpeter 306.
Jodschwarz III, 1008.
Jodviolett III, 1043.
Jodzahl III, 164, Jodzahlen der Fettsäuren und ihrer Glyzeride III, 185, der Öle, Fette und Wachse III, 196. 198. 200. 202.
Jute in Papier III, 754, Unterscheidung von anderen Fasern III, 1219. 1225, durch das Mikroskop III, 1238.

Kabeljauleberöl III, 198.
Kadminm II, 327, Erze II, 327, Bestimmung II, 327, Trennung von Zink und anderen Metallen II, 328, Untersuchung von Erzen u. Handelsprodukten II, 328, Analyse des metallischen II, 329, der Kadmiumlegierungen II, 330.
Kainit 534. 539.
Kaisergrün II, 807.
Kaiserscharlach III, 1005.
Kaiserschwarz III, 1193.
Kakaobutter III, 200.
Kakaobuttersurrogate III, 210.
Kali, Best. im Chilisalpeter 309, Bestimmung, allgemeines 525, Abscheidung als Kaliumplatinchlorid 525, durch Überchlorsäure 527. II, 416 (s. d.), als Kaliumhydrotartrat 529, als Alaun 530, auf anderen Wegen 530, bei Gegenwart von Schwefelsäure 530. 538. 542. 543. II, 415, Best. in Düngemitteln II, 413. 440, Gehalt des Weines an III, 660.
Kalibrieren (s. Eichen).
Kalidüngsalze 544.
Kalilauge als Normallauge 111. 115.
Kalisalpeter 545, Rohstoffe 545, Zwischenprodukte (Laugen) 545, Abfallsalz 546, Endprodukt 546, als Düngemittel

II, 440, für Explosivstoffe, roher, II, 471, für Explosivstoffe, reiner II, 472.
Kalisalze als Düngemittel II, 440.
Kaliumarseniat als Indikator beim Titrieren von Chloriden 141. 142.
Kaliumbijodat als Ursubstanz für Alkalimetrie 105. 108, für Jodometrie 139.
Kaliumchlorat, Fabrikation 504, Bestimmung des Chlorats in den Laugen 505. 518, Analyse des technischen 522, zur Urprüfung in der Jodometrie 139, für Zündwaren II, 520.
Kaliumchromat, normales II, 368, zur Urprüfung in der Jodometrie 139, als Indikator beim Titrieren von Chloriden 141.
Kaliumdichromat II, 369. 521. III, 965.
Kaliumdichromat als Ursubstanz für Alkalimetrie 109, in der Isometrie 139, Prüfung II, 368. 803.
Kaliumkarbonat neben Natriumkarbonat 550. 551.
Kaliumnitrat s. Kalisalpeter im Chilisalpeter 306. 307. 309.
Kaliumperchlorat s. Perchlorate u. Überchlorsäure.
Kaliumpermanganat, Unters. II, 367, als Reagens s. Chamäleon.
Kaliumplatinchlorid, Darstellung 526.
Kaliumplatinchlorid-Methode 525, Abänderungen 530. 531. 532. 533, Ausführung bei Gegenwart von Schwefelsäure 530. 538. 542. 543, Ausführung bei Staßfurter Rohsalzen 534, bei Chlorkalium 540.
Kaliumsulfat, Analyse 542. 543.
Kaliumtetroxalat als Ursubstanz für Alkalimetrie 107, für Chamäleonlösung 122.
Kalk, allgemeine Regeln für Bestimmung in Sulfat etc. 411, Trennung von Magnesia 412. 490. 594. 678. 682. 714, Best. als Ca O 412. 594, durch Titrieren des Oxalats 412. 799, durch indirekte Analyse neben Magnesia 414, freier, in Rohsodaschmelze 430, Gesamtkalk in Rohsodaschmelze 431, freier, im Ätzkalk 491, gebrannter 491. 685 (s. Ätzkalk), gelöschter 492. 690, Bestimmung in Mörtel 689, in Kalksandstein-Gemischen 691, in Wasser 799, in Knochenphosphaten II, 425, in Thomasmehl II, 429, für Salmiakgeist-Fabrikation II, 686, Bemessung bei Gaswasserdestillation II, 687, Gehalt des Weines an III, 660, als Material für Glasfabrikation 640, als Material für Gerberei III, 720.
Kalkbrei 687.
Kalk-Kalorimeter 491. 686.
Kalkmilch, Gehaltstabelle 492. 692.
Kalkmörtel 688, Festigkeit 688, Untersuchung auf Kalkgehalt 689.
Kalksaccharat III, 462, Abfalllauge davon III, 464.
Kalksandstein-Gemische 691.
Kalkschlamm von kaustischer Soda 449.
Kalkspat als Ursubstanz für Alkalimetrie 104.
Kalkstein für Sodafabrikation 427, für Chlorkalk- und Weldonverfahren 490, für Mörtelindustrie 673, Vorprüfung 674, Bestimmung des Calciumkarbonats durch Calcimeter 674, durch Titrieren 677, vollständige Analyse 680, Feuchtigkeit 680, Glühverlust 687, Kohlensäure 681, Unzersetztes 682, Kalk 682, Magnesia 683, Schwefelsäure 684, für Fabrikation von Calciumkarbid II, 706.
Kalorimeter für Gase s. Gaskalorimeter, von Fischer 253, von Berthelot, Mahler, Hempel 257, II, 548, von Kroecker 259, II, 548, von Parr 260, für Kalk 491.
Kalorimetrisches Pyrometer 200, 201.
Kaltschwarz III, 1085.
Kammergase 335.
Kammersäure 342.
Kampfer zum Denaturieren von Alkohol III, 554, Untersuchung des käuflichen III, 829.
Kaninchenfett III, 202.
Kaolin 617.
Kapellen für Abtreiben des Werkbleis II, 125.
Kapillarität des Bodens 890.
Kapoköl III, 196.
Karamel, Nachw. in Wein III. 628.
Karbazol, Best. im Anthrazen II, 769. 770.
Karbazolgelb III, 1012. 1122.
Karbidkohle II, 55. 66. 69.
Karbidschwarz III, 1027.
Karbolineum II, 791.
Karbolöl, Untersuchung II. 749.
Karbolsäure II, 772, Nachweis des Phenols II, 772, Prüfung der technischen II, 774. III. 916, Bestimmung II, 776, rohe, Prüfung II, 783, Wertbestimmung II, 783, Nachweis in Seife III, 253.
Karbolsäurepräparate II, 782.
Karbolseife II, 786.
Karbol-Seifenlösungen II, 787.
Karbonisierte Laugen 433, 456.
Karburieröl II, 560.
Karmin III, 1207. 1210.
Karminlack III, 1207.
Karminzinnober II, 818.
Kartoffeln als Futtermittel II. 462, Best. d. Stärkemehls in III, 495, Best. d. Stärkemehls durch spez. Gewicht III. 498.
Kartoffelstärke III, 506.
Kartoffelwage III, 502.
Kasein III, 830.
Kaseinleim in Papier III, 775.
Kasseler Braun II, 818.
Kasseler Gelb II, 807.
Kassiaölbchen III, 374.
Kassiaöl III, 379.
Kastanienextrakt III, 1191 1214, als Verfälschung von Farbholzextrakten III, 1191.
Katechu III, 289. 1213, präpariertes III, 1213.
Katechubraun III, 1028.
Katigenbraun III, 1085.
Katigenindigo III, 1086.
Katigenschwarz III, 1146.
Kauprobe für Teerpech II. 743.
Kauri III, 219.
Kaustische Soda, Fabrikation 448, Rohlauge 448, Ausgesoggte Salze 448, Bodensatz 449, Kalkschlamm 449. Handelsprodukt 472, s. Ätznatron.
Kautschuk, Nachweis i. Schmierölen III, 134, Rohkautschuk, Zusammensetzung III, 317, Rohkautschuk, Verunreinigungen III, 318, Rohkautschuk, Wertbestimmung III. 319, nach Schneider III.

319, nach Fendler III, 321, nach Harries III, 321 Bestimmung von Schwefe. im Kautschuk III, 324, Bestimmung von Kautschuk in Kautschukwaren III, 344, Bestimmung des spez. Gewichtes III, 359.
Kautschuk, vulkanisierter III, 323, regenerierter III, 330.
Kautschukharze III, 318.
Kautschuklösungen III, 358.
Kautschukpasten III, 358.
Kautschukpflaster III, 305.
Kautschukstoffe III, 358.
Kautschukwaren III, 325, Rohstoffe für III, 326, Untersuchung III, 333, Durchschnittsmuster III, 334, Trocknen III, 334, Bestimmung des Aschengehalts III, 335, des Gesamtschwefels und der Mineralbestandteile III, 336, des an Metalle gebundenen Schwefels III, 339, d. Kohlensäure III, 340, Extraktion mit Lösungsmitteln III, 341, Behandlung mit alkohol. Kali (Faktisbest.) III, 341, Bestimmung von Ruß, organischen Füllmitteln etc. III, 343, von Harzen III, 344, Direkte Bestimmung des Kautschuks III, 344, Gesamtanalyse III, 347, nach Henriques III, 348, nach C. O. Weber III, 349, von Gummischuhen III, 350, von Hartgummi III, 351, Bemerkungen zu den Tabellen III, 352, Interpretation der Analysenwerte III, 355, Prüfung auf ihr Verhalten gegen mechanische Einwirkungen III, 360, Verhalten gegen verdünnte Säuren III, 360, gegen fette Öle III, 361, beim Erwärmen III, 361, gegen überhitzten Wasserdampf III, 361, Tragmodul III, 361, Festigkeit III, 362, Verhalten gegen hohen Druck und Stoß III, 363, Isolierfähigkeit und Durchschlagsfestigkeit III, 363.
Keimfähigkeit der Gerste III, 675.
Kermesbeeren, Zusatz zu Wein III, 655.
Kerosin III, 3.
Kerzen, s. Stearinkerzen etc.
Kerzenparaffin III, 53.
Kesselbraun II, 818.
Kesselgase III, 480.
Kesselspeisewasser 837. 880, Härte 837, Alkalinität 838, Gesamthärte 839. 843. 845, Magnesia, Eisen, Kieselsäure, Chloride 840, Untersuchung für Reinigung mit Kalk und Soda 841, Schädlichkeit von Abwässern für 880.
Kesselstein 880.
Ketonblau III, 1039.
Kienöl, Nachweis in Benzin III, 23.
Kiesabbrände, s. Abbrände.
Kieselgur II, 481.
Kieselsäure, Verhalten zu Indikatoren 83. 88, als Material für Glasfabrikation 634, Bestimmung 593. 617. 635. 660. 668. 669. 670. 700. 713. 715. 783, Verhalten zu Alkalien nach Lunge und Millberg 597, in Wasser 783. 840, Bestimmung in Eisenerzen II, 10.
Kieselsäure, sogenannte lösliche 597. 693, gebundene 598, für Ultramarinfabrikation II, 832.
Kino III, 1214.
Kirchberger Grün II, 807.
Kirschbranntwein III, 586.
Kirschkernöl III, 196.
Kirschlorbeerwasser 556.
Kitonrot III, 1132.
Klammern als Visierblenden 57. 59, für Gasvolumeter 163.
Klebfähigkeit der Stärke III, 516.
Klinker (Zementklinker) 718.
Knallquecksilber II, 502.
Knochenasche II, 425.
Knochenfett III, 202.
Knochenkohle II, 425, III, 473.
Knochenmehle II, 434.
Knochenphosphate II, 425.
Knopfmetall II, 246.
Kobalt, in Eisenerzen, Nachweis II, 4, Bestimmung II, 21, Nachweis II, 337, Analyse des metallischen II, 342, s. Nickel u. Kobalt.
Kobaltfarben II, 801.
Kobaltgrün II, 810.
Kobalt-Ultramarin II, 801.
Kochen bei der Maßanalyse, Übelstände 69. 82. 83. 85. 102 113. 143.
Kochenille s. Cochenille.
Kochprobe für Zement 749.
Kochsalz (s. a. Chlornatrium), Bezeichnung der Lösungen 402, Spezifisches Gewicht der Lösungen 403, Analyse 404, Bestimmung des Wassers 406, Bestimmung von Chlor, Schwefelsäure etc. 407, denaturiertes 409.
Koffein III, 291. 307.
Kognak III, 587.
Kohle, in Schwarzpulver II, 486 (s. Holzkohle).
Kohlen, Untersuchung 244, Probenahme 244, Bestimmung von Wasser 245. 427, von Asche 245. 428, Koksprobe 247. 427, Charakteristik 247, für Sodafabrikation 427, Bestimmung des Schwefels 248. 428, des Stickstoffs 249. 429, Untersuchung der Gaskohlen II, 555 (s. d.).
Kohlenoxyd, Bestimmung 217. 220. 223. 226. 227. 236, II, 565. 566. 569. 572. 575. 584. 597, in Luft 935. 951, schädliche Mengen 951. 952.
Kohlenoxysulfid im Leuchtgas II, 622.
Kohlensäure, Verhalten gegen: Methylorange 67. 74. 75, Lackmus 82. 84. 114, Phenolphtalein 85. 86. 114, andere Indikatoren 90. 91, Bestimmung neben kaust. Alkali 86. 87, Einfluß in Normallaugen 114, Bestimmung im Gasvolumeter 167. 168, Bestimmung nach Lunge u. Marchlewski 171, Bestimmung neben Chlor 499. 501. 502. 513. 521, Gewichtsanalytische Best. 798, Bestimmung in Verbrennungsgasen durch oberflächliche Methoden 214. 215, durch Gasbüretten 217. 218. 223. II, 582. 595, durch Absorptionspipetten II, 563, in karbonisierten Sodalaugen 436, in Ätznatron 474, in Bikarbonat 477. 478, in Braunstein 489, in Kalk 491, in Kalkstein 674. 681, in Wasser 797, freie 797, gebundene 798, in Abwässern 873 im Boden 899, in Luft 912, nach Pettenkofer 912, Schädliche Menge in Luft 951. 952, in Eisenerzen II, 30, in Rohphosphaten II, 423, in Leuchtgas II, 615, in Gaswasser II,

684. 703, in Kautschukwaren III, 340, in Knochenkohle n. Scheibler III, 474, in Saturationsgasen III, 478, in Bier III, 689.
Kohlensäure, flüssige des Handels 480.
Kohlensaure Salze, Bestimmung neben Ätzalkalien 86. 87, in Kiesen 288, in Blende 292, in Kautschuk III, 340.
Kohlenstoff in Aluminium II, 357, in Pyriten 288, organischer in Abwässern 870, nach Degener-König 870, im Boden 897. 898. 899, freier, in Steinkohlenteer II, 726. 730.
Kohlenstoff in Eisen, Abscheidung durch Weglösen u. Bestimmung durch Farbenvergleichung II, 64, Strichprobe von Peipers, II, 64, Verflüchtigen des Eisens u. Verbrennung des Rückstandes II, 64, Probe von Eggertz II, 66.
Kohlenstoff im Handelsnickel II, 342.
Kohlenstoff in Eisen, Bestimmung II, 55, Verschiedene Arten II, 55, Bestimmung durch unmittelbare Verbrennung auf trocknem Wege II, 55, auf nassem Wege II, 56, Verfahren von Corleis II, 57, Abscheidung durch Weglösen von Eisen u. Verbrennung des Rückstandes II, 60, Lösen in Kupfersulfat II, 60, in Kupferchlorid II, 61, Verfahren von Lunge u. Marchlewski 171, II, 60, Verbrennung mit Sauerstoff II, 62, mit Chromsäure II, 62, Volumetrische Bestimmung der Kohlensäure 171. II, 62, Kolorimetr. Bestimmung II, 64. 66.
Kohlenwasserstoffe in Gasen, Bestimmung 236, Nachweis in Luft 942, des Steinkohlenteers, Farbenreaktionen II, 771.
Kohlenwasserstoffe, schwere, Bestimmung der gesamten II, 563. 596, der dampfförmigen (Benzol etc.) II, 564, s. Benzol, der gasförmigen (Äthylen etc.) II, 564, in der Buntebürette II, 583, s. Äthylen, Methan, Benzol.
Kokablätter III, 298.
Kokain III, 298.
Kokainbutter III, 200.
Kokainhydrochlorid III, 831.
Kokosnußöle III, 200, Nachweis in Butter III, 206, Nachweis in Schweinefett etc. III, 209.
Koks 246, für Fabrikation von Calciumkarbid II, 706, aus dem Rückstande von der Mineralöldestillation III, 65, als Brennstoff für Laboratorien 39, Koksprobe 247. 427. III, 557, für Pech II, 794.
Kolanüsse III, 290.
Kolanußextrakt III, 307.
Kolkothar II, 811.
Kollodiumwolle s. Nitrozellulose.
Kölnische Erde II, 818.
Kolonnenapparat für Laboratorien II, 757.
Kolonialzucker s. Rohrzuckerindustrie.
Kolophonium, Best. in Paraffinmassen III, 73, in Ceresin III, 73. 240, in Schmierölen III, 119, Unverseifbare Anteile III, 122, Konstanten III, 219, Grenzwerte und Anforderungen III, 281.
Kolorimeter von Lummer und Brodhuhn 383, von Stammer III, 25. 84, von Schmid und Haensch III, 25, von Wilson III, 25, für Farbstoffe III, 988, für Indigo III, 1163, Beleuchtung für 143.
Kolumbiabraun III, 1142.
Kolumbiaechtrot III, 1138.
Kolumbiagelb III, 1012.
Kolumbiagrün III, 1025.
Kolumbiaschwarz III, 1028. 1106.
Kompensatoren für Druck und Temperatur bei Gasanalysen II, 578. 591.
Kompositionskerzen III, 74.
Kompressoröle III, 82.
Kongo III, 1015.
Kongobraun III, 1142.
Kongogelb III, 1012.
Kongo-Korinth III, 1016. 1018. 1114.
Kongoorange III, 1122.
Kongorot III, 1013. 1138, als Indikator 67. 91. 95.
Kongoviolett III, 1018.
Konsistente Maschinenfette III, 83. 138, Äußere Erscheinungen III, 139, Tropfpunkt III, 139 (s. d.), Qualitative Prüfung III, 142, Quantitative Bestimmung von Fettsäure III, 143, von Seife III, 144, von Neutralfett und Mineralöl III, 145, von Wasser III, 145, Glyzerin III, 146, freiem Kalk III, 146, fremden Verunreinigungen III, 146, Beispiele III, 147.
Kopal III, 219. 281.
Kopiertinten III, 765.
Korallin, gelbes III, 1049. 1150, rotes III, 1050.
Kornbranntwein III, 586.
Kornwage II, 114.
Korrektion für Wägung in Luft 25, beim Eichen von Apparaten für Maßanalyse 40 (s. Eichen).
Korrektionstabellen für Eichungen 45. 46. 51. 55. 56.
Kraftfuttermittel II, 447, Wasser, Fett II, 448, Frischezustand II, 449, Rohprotein II, 449, Eiweiß II, 450, Verdauliches Protein II, 451, Rohfaser II, 453, Weender Methode II, 453, Methode von König II, 454, Asche II, 456, Sand II, 457. 470, Stickstoffreie Extraktstoffe II, 458, Zucker, Stärke, Dextrin II, 458, Pentosane II, 460, Senföl II, 460.
Kramamethode 268. 379. 421.
Krapp III, 1128. 1212.
Krätzen von Kupfer II, 233, von Blei II, 272.
Krätzprobe II, 122.
Kräuter III, 299.
Kremserweiß II, 821.
Kreolin II, 786.
Kreosot in Gasöl II, 560.
Kreosotöl II, 790.
Kresole II, 774. 778. III, 916, Unterscheidung von Phenol II, 779, Bestimmung des m-Kresols II, 779, Trennung der isomeren II, 782, Titration II, 784.
Kresotingelb III, 1012. 1122.
Kreuzbeeren III, 1116. 1204.
Kryogenblau III, 1084.
Kryogenbraun III, 1084.
Krystallponceau III, 999. 1130.
Krystallsoda 471.
Krystallviolett III, 1042. 1098.
Kubaschwarz III, 1030. 1110.

Kugelbüretten 103.
Kugelhahnpipette 395.
Kugelschwimmer 57.
Kümmelöl III, 380.
Kunstschmalz III, 209.
Kunstseide III, 1238. 1240.
Kunstwolle III, 1236.
Kupellation II, 125. 133.
Kupfer, Bestimmung in Kiesen 286, Duisburger Verfahren 286, in Abbränden von Schwefelkies 297, im Boden 903, in Eisenerzen, Nachweis II, 3, Bestimmung II, 22, in Eisen II, 87, Elektrolytische Bestimmung II, 88, 188.
Kupfer II, 182, Kupfererze II, 182. 214, Hüttenprodukte II, 183. 214, Handelsprodukte II, 184, Gewichtsanalytische Methoden II, 184, Auflösung der Probesubstanzen II, 184, Schwedische Probe II, 185, Elektrolytische Kupferbestimmung II, 188, Stromquellen II, 189, Apparate II, 192, Ausführung der Elektrolyse II, 196, Einfluß anderer Metalle und Metalloide II, 198, Abscheidung des Kupfers als Sulfür II, 200, durch Natriumthiosulfat II, 201, als Rhodanür II, 202, Maßanalytische Methoden II, 204, Titration mit Zinnchlorür nach Weyl II, 204, mit Cyankalium nach Parkes II, 206, nach Steinbeck II, 208, mit Rhodanammonium nach Volhard II, 209, Kolorimetrische Proben II, 211, Heines Probe für arme Erze und Schlacken II, 212, Spezielle Untersuchungsmethoden: a) für Kupfererze, Steine, Speisen, Schlacken II, 214, Schwefelbestimmung darin II, 215, b) für Handelskupfer (Raffinaden) II, 216, Gesamtanalyse II, 217, nach Jungfer II, 218, nach Hampe II, 223, Einzelbestimmungen im Handelskupfer: Kupfer II, 225, Sauerstoff II, 225, Schwefel, Phosphor, Arsen II, 226, Antimon, Wismut II, 227, Zinn, Selen, Tellur II, 230, Schwarzkupfer II, 231, Zementkupfer II, 233, Kupferaschen, Glühspan, Walzsinter, Krätzen, Fegsel II, 233, Phosphorkupfer II, 234, Siliciumkupfer II, 236, Mangankupfer II, 236, Legierungen mit Gold und Silber II, 248.
Kupferacetat II, 374.
Kupferaschen II, 233.
Kupferbäder II, 249.
Kupferblau III, 1010.
Kupferchlorid II, 373.
Kupferfarben II, 800. 807.
Kupferglimmer II, 230.
Kupferlaugen II, 249.
Kupferlegierungen II, 237.
Kupferlösung zum Titrieren, s. Fehlingsche Lösung.
Kupfernitrat II, 374.
Kupferoxydammoniak III, 1217.
Kupferschwarz III, 1010.
Kupferstein II, 183. 201. 214. 269.
Kupfervitriol II, 372.
Kürbiskernöl III, 196.
Kurkuma III, 1116, als Indikator 67, 92.
Kurkumapapier 95.
Kurkumein III, 994.
Kurkumin III, 1030. 1122.
Kurkupheningelb III, 1033.

Lachsrot III, 1015.
Lacke, fette, III, 217.
Lackharze III, 219.
Lackmoid 67. 68. 73. 74.
Lackmoidpapier 95.
Lackmus 65. 66. 67. 68. 70. 73. 76, Beschreibung 80, Reinigung 80, Verwendung 82.
Lackmuspapier 94.
Lackmustinktur 80. 81.
Lacköl III, 218.
Lac-Dye III, 1210.
Lagermetalle II, 241. 242, Angriff durch Schmieröle III, 123.
Lakritzensaft, Nachweis in Wein III, 638.
Laktone III, 183.
Lampe, zum Abschmelzen von Gasproben 216, für Brennproben mit Petroleum III, 42.
Lampenöle III, 3.
Lanacylfarben III, 1005. 1100. 1102.
Lanafuchsin III, 1005, 1134.
Lavendelöl III, 380, zum Denaturieren von Alkohol III, 557.
Lävulose, Bestimmung III, 561, in Wein III, 636, nach Kjeldahl III, 637.
Leberöle III, 198.
Leder III, 719, Hilfsstoffe: Wasser III, 718, Ätzkalk III, 719, Schwefelnatrium III, 719, Schwefelarsenverbindungen III, 721, Gerbmaterialien: Extrakte III, 721, Talg, 722, Japantalg 722, Tran 722, Seelöwentran 726, Vaselinöle 726, Moëllon, Degras 726, Alaun 731, Eidotter 731.
Gerbereibetrieb s. d., Untersuchung des Leders III, 737 (Probenahme 737, Untersuchung des lohgaren Leders 738, Bestimmung von Wasser 738, von Asche, Fett, Auswaschverlust 739, der Hautsubstanz und des gebundenen Gerbstoffs 740, Rendementszahl und Durchgerbungszahl 741, Bestimmung des Zuckergehaltes 742, Bestimmung von Schwefelsäure und Kalk 743, Spez. Gewicht III, 745, Art der Gerbung III, 745, Prüfung auf Durchgerbung (Essigsäureprobe) III, 745, auf Haltbarkeit 746, auf Wasseraufnahme 746, Sämischleder III, 747, Chromgares Leder III, 747 (Bestimmung des Chromoxydgehaltes 747, des Tonerdegehaltes 748, von Schwefelsäure, Alkalien, Chlor 748, von Fett und freiem Schwefel 749, von Hautsubstanz 749).
Lederbraun III, 1028. 1080.
Ledergelb 1081.
Ledermehl II, 433.
Lehner-Seide III, 1240. 1243.
Leichtöl von Steinkohlenteer II, 735.
Leim II, 523, Untersuchung nach Kißling, II, 524, Bindekraft II, 529. 534, Fettgehalt II, 530, Untersuchung von Tafelleim II, 532, Nachweis in Schmierölen III, 134, in Papier III, 758.
Leimfestigkeit des Papiers III, 758.
Leimkalk II, 425.
Leinen, Nachweis in Papier III, 754, Unterscheidung von Baumwolle III, 1223, von dieser und anderen Fasern III, 1219. 1226, Mikroskopische Prüfung III, 1238.
Leindotteröl III, 196.
Leinöl III, 179. 189. 196. 213, gekochtes III, 212, oxydiertes III, 221.

Leinöle, polymerisierte III, 211.
Leinölfarben III, 217.
Leinölfirnis III, 212. 215. 216.
Lemongrasöl III, 380.
Lesmahagow-Kohle II, 834.
Letternmetall II, 270. 271.
Leuchtgas (s. Gasfabrikation) II, 562, Zusammensetzung II, 562, Berechnung der Analyse in der Buntebürette II, 587, Spez. Gewicht II, 637, Lichtmessung II, 651 (s. d.), Leuchtkraft II, 657, 658, Flächenhelligkeit II, 659.
Leuchtgasbestandteile in Abwässern 874.
Leuchtöl III, 1.
Leuchtpetroleum III, 3. 24, Äußere Erscheinungen III, 24, Farbe III, 24, Kolorimetrische Untersuchung III, 25, Russische Vorschriften III, 27, Tabellen dafür III, 28. 29, Spezifisches Gewicht III, 30, Viskosität III, 30, Flammpunkt III, 31, Brennpunkt III, 37, Fraktionierte Destillation im Englerschen Apparat III, 37, Proben III, 38, Schwefelgehalt III, 38, Säuerungsprobe III, 40, Säurebestimmung III, 41, Prüfung auf naphthensaure und sulfosaure Salze III, 41, Aschengehalt III, 41, Gehalt an Karbüren III, 42, Brechen III, 42, Brennprobe III, 42, Leuchtwertbestimmung III, 42.
Lichtbeständigkeit (Lichtechtheit) von Pastellfarben II, 830, von organischen Farbstoffen III, 986.
Lichtgrün III, 1037. 1124. 1126.
Lichtmessung II, 651, Lichteinheiten II, 651, Normalkerzen II, 651, Amylacetatlampe II, 652, Photometer II, 653 (s. d.), für Petroleum III, 43.
Lignin III, 1217. 1220.
Ligroin III, 3. 12. 19, s. Benzin.
Liköre, s. Branntwein.
Lingleberöl III, 198.
Linoleum III, 221.
Linoleumzement III, 221.
Linolöl III, 380.
Linoxyn III, 221.
Lintnersche Druckflasche III, 521.
Liter, wahres oder metrisches, 41. 42. 43. 51. 53, Mohrsches 42. 43. 47. 51.
Lithographenfirnisse III, 211.
Litholrot III, 997.
Lithopon II, 824.
Liverpool test 458.
Logarithmische Rechentafeln 207.
Lokomotivöle III, 82.
Lorbeeröl III, 200.
Luft 909, Bestandteile 909, Bestimmung von Sauerstoff 910, Kohlensäure 912, Stickstoff 919, Wasserdampf 919, Allgemeines über Bestimmung von Spuren anderer Substanzen 922, Wasserstoffsuperoxyd 923, Ozon 925, Ammoniak, albuminoides Ammoniak 926, Anilin 927, Salpetrige und Salpetersäure 928, Schweflige Säure 929, Schwefelwasserstoff 930, Mercaptan 930, Schwefelkohlenstoff 931, Phosphorwasserstoff 932, Arsenwasserstoff 932, Chlor und Brom 933, Jod 933, Chlorwasserstoff 933, Phosphortrichlorid 934, Fluorwasserstoff 934, Quecksilberdampf 934, Kohlenoxyd 935, Cyan und Cyanwasserstoff 942, Kohlenwasserstoffe: Methan, Äthylen, Acetylen, Benzin, Benzol 942, Atherdampf 944, Organische Substanzen 944, Staub 946. 953, Rauch und Ruß 947, Tabakrauch 949, Beurteilung der darin nachgewiesenen Gase 950, Schädliche Konzentrationen 951. 952, Staubmengen in Luft 953.
Luft, Korrektion für Wägung in 25, s. a. Eichung.
Luftpyrometer 197. 200.
Luftströme, Geschwindigkeit, s. Anemometer.
Lysol II, 786.

Maclurin III, 1203.
Magdalarot III, 1076.
Magnalium II, 361.
Magnesia, Bestimmung (allgem. Regeln und Trennung von Kalk) 412. 414. 595. 683. 714. 799, in Zement 716, in Wasser 799. 840. 844, Bestimmung in Staßfurter Salzen 537. 541, titrimetrische Bestimmung neben Kalk nach Newberry 678, Einfluß bei der Härtebestimmung mit Seifenlösung 778.
Magnesiazement 707.
Magnesium, Legierung mit Aluminium II, 361.
Magnesiumchlorid, Bestimmung in Salz 408, Bestimmung in Staßfurter Salzen 537. 541, in Kesselspeisewasser 840.
Magnesiumpyrophosphat, Zersetzung II, 398.
Magnetkies, Unterscheidung von Schwefelkies 289.
Mahuabutter III, 200.
Maischen III, 532, Verzuckert- (süße) Maische III, 532, qualitative Prüfung mit Jodlösung III, 532, auf unaufgeschlossene Stärke und Zerkleinerung des Materials III, 533, quantitative Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke III, 533, saccharometrische Prüfung III, 534, Bestimmung von Maltose und Dextrin III, 537, Dextrosequotient III, 537, Bestimmung der Säure III, 537, Vergorene (reife) Maische III, 538, qualitative Prüfung auf Diastase III, 538, mikroskopische Untersuchung III, 539, Prüfung auf Vergärungsgrad III, 539, Bestimmung von Maltose und Dextrin III, 541, von Säure III, 542, von Alkohol III, 542, von Trebern III, 543, von Stickstoff III, 543, Vergorene Melassemaischen III, 543.
Maisöl III, 179, 196.
Maisstärke III, 509.
Makassaröl III, 200.
Malabartalg III, 200.
Malachitgrün III, 1035. 1036. 1126.
Maltose, Bestimmung in süßen Maischen III, 537, Bestimmung in reifen Maischen III, 541, Bestimmung nach Wein III, 560, in Bier III, 685.
Malz für Spiritusfabrikation III, 526, Grünmalz III, 527, Verflüssigende u. verzuckernde Kraft III, 528, Bestimmung der Säure III, 530, des Wassers III, 530, Darrmalz III, 531. 678, für Brauerei III, 678, Mechanische Untersuchung auf Gewicht etc. 678, Chemische Untersuchung 679, Wasser 679, Extraktgehalt 679, (Bestimmung nach Balling 680, Tabelle 681), Zucker-

gehalt 684, Farbe der Würze 685, Andere Prüfungen 685, Farbmalz III, 685.
Manchesterbraun III, 992.
Manchestergelb III, 989.
Mandarin III, 996.
Mandelöl III, 179. 196.
Mangan, Volumetrische Bestimmung in Erzen II, 39, in Eisen II, 69, nach Volhard-Wolff II, 39. 70, Abänderungen des Verfahrens II, 42, Kaliumchloratverfahren von Hampe und Ukena II, 71, Persulfatverfahren von v. Knorre II, 73, andere volumetrische Verfahren II, 74, Kolorimetrisches Verfahren II, 75, Bestimmung im Weldon-Schlamm 493, Bestimmung im Boden 895, Nachweis in Eisenerzen II, 2, Trennung von Eisen und Aluminium II, 12, durch Acetatverfahren II, 12, durch Ammoniumkarbonat II, 14, durch Ammoniumsulfat II, 15, durch Zinkoxyd II, 15, durch Ätherverfahren II, 16, Fällung als Mangandioxyd II, 16, Schwefelmangan II, 18, Manganammoniumphosphat II, 18.
Mangandioxyd, Absatz aus Chamäleonlösungen 119.
Mangankupfer II, 237.
Manganoxalat zur Urprüfung von Chamäleon 122.
Mangansalze II, 367.
Mannit, Nachweis in Wein III, 638, Vorkommen in Wein III, 659.
Manometer 186, s. Druckmesser.
Margarine III, 206, 209.
Marineblau III, 1096.
Maripafett III, 200.
Mark der Zuckerrüben III, 399.
Martiusgelb III, 989.
Maschinenschmieröle III, 4. 82, s. Mineralschmieröle etc.
Maßanalyse 39, Geschichtliches 3. 39, Gefäße für 40, Notwendigkeit der Kontrolle 40, Amtliche Eichung 41, Einheit dafür 41, Instrumente für 55 (s. Eichen), Allgemeines über 142, Beleuchtung für 142.
Mastix III, 219. 283.
Masut III, 4. 51.
Meerschweintran III, 198.
Meidinger-Elemente II, 189. 190.
Mekonggelb III, 1024.
Melaminblau III, 1070.
Melanogenblau III, 1084. 1116.
Melantherin III, 1114.
Melasse III, 458, Spez. Gewicht III, 458, Zuckergehalt III, 460. 523, Wasser bezw. Nichtzucker III, 461, Asche III, 461, Alkalität III, 462, Produkte der Verarbeitung von Melasse s. Kalksaccharat, Strontianverfahren. Gärfähigkeit III, 524, als Verfälschung von Farbholzextrakten III, 1190.
Melassefutter II, 462. III, 471.
Melassenmaische, vergorene III, 524.
Meldolablau III, 1070. 1104.
Melogenblau III, 1023.
Menhadenöl III, 198.
Meniskus 43. 48. 53. 56. 57. 59. 177.
Mennige als Material für Glasfabrikation 640, als Farbstoff II, 813. 814.
Menschenhaar III, 1238.
Mercaptan in Luft 931.
Mercerisierte Baumwolle III, 1239.
Mergel, Bestimmung der Kohlensäure 174, Untersuchung nach Lunge und Schochor-Tscherny 703.
Messing II, 246.
Metachromgelb III, 1118.
Metalle, außer Eisen II, 104, Vorbereitung der Erzproben II, 104, Probenahme II, 107, Verunreinigung der Probespäne II, 112, Abwägen II, 112.
Metalllegierungen für pyrometrische Zwecke 197.
Metallseifen III, 253.
Metanilgelb II, 829. III, 993, 1118.
Metaphenylenblau III, 1076. 1100.
Metaphenylendiamin zum Nachweis von salpetriger Säure 794.
Meteor (Öl) III, 3.
Methan, Bestimmung in Gasgemengen 231. II, 569. 572. 573. 575. 586. 590. 597, im Trinkwasser 817. 822, in Luft 942.
Methylalkohol (Holzgeist), reiner, zum Denaturieren von Alkohol III, 555, Nachweis in Branntwein III, 583, Untersuchung des käuflichen III, 832. 931, Quantitative Bestimmung im Formaldehyd III, 948, Tabellen der spez. Gewichte III, 833. 951. 952.
Methylanilin III, 904.
Methylanthracen II, 767.
Methylbromid III, 932.
Methylchlorid III, 932.
Methyldiphenylamin III, 909.
Methylenblau III, 1067. 1100.
Methylengrün III, 1069.
Methylgrün III, 1042.
Methyljodid III, 932.
Methylorange als Farbstoff III, 994. 1118, als Indikator 65. 66. 67. 68. 70. 71. 72, Beschreibung 72, Billigkeit 73, Stärke der Lösungen 74, in der Kälte anzuwenden 74. 76, Farbenänderung 74, Anwendung bei künstlicher Beleuchtung 76, Verhalten gegen Metallsalze 76. 77, Basen 76, Schwefelwasserstoff 77, organische Basen 77, Kohlensäure 67. 74. 75, schwache Säuren 76, organische Säuren 77, schweflige Säure u. Phosphorsäure 78, salpetrige Säure 78, Tonerde 79, Verwendung zusammen mit Phenolphtalein 79. 87.
Methylorangepapier 95.
Methylrosanilin III, 1050.
Methylviolett II, 830. III, 1041. 1098. 1150.
Methylzahl III, 278.
Mikadofarben III, 1030. 1142.
Mikadoorange III, 1122.
Mikroskopische Untersuchung des Wassers 825, von Abwässern 876, des Bodens 899.
Milchsäure, Nachweis in Wein III, 630, Zusatz zu Wein III, 652, Untersuchung der käuflichen III, 835.
Millonsches Reagens 866. II, 773.
Mimosa III, 1032. 1122.
Mineralboden s. Bodenanalyse.
Mineralfarben II, 797.
Mineralgrün II, 810.
Mineralöle III, 1, s. Mineralschmieröle, Petroleum etc., wasserlösliche oder emulgierbare III, 147, Nachweis in Fetten u. Ölen III, 194, in ätherischen Ölen III, 376, als Gerbmaterial III, 726, zum Brennen in Laboratoriumsöfen 39.

Mineralphosphate II, 423.
Mineralsäuren in Essig III, 591. 592.
Mineralschmieröle III, 81, emulgierbare (wasserlösliche) III, 83, Untersuchung: äußere Erscheinungen III, 84, Farbe III, 84, Konsistenz III, 85, mechanische Verunreinigungen III, 85, spez. Gewicht III, 85, Aräometer für Öle III, 86, Pyknometer III, 87, Tabelle der spez. Gewichte verschiedener Öle III, 88, Alkoholschwimmmethode III, 88, Ausdehnungskoeffizienten III, 89, Zähflüssigkeit III, 92, Viskosimeter von Engler III, 92. 93 (s. d.), Verhalten in der Kälte III, 100, Verdampfbarkeit III, 106. 107, Flammpunkt III, 106. 109, nach Pensky-Martens III, 109, nach Abel III, 111, im offenen Tiegel III, 111, Vergleichung der Resultate III, 113, Brennpunkt III, 113, Destillationsprobe u. Siedepunktsbestimmung III, 114, optische Prüfungen III, 114, optische Drehung III, 114, chemische Prüfungen III, 115, Säuregehalt u. freies Alkali III, 115, Gehalt an Harz III, 119, Verharzungsvermögen in dünner Schicht III, 123, Angriffsvermögen auf Lagermetalle III, 123, Wassergehalt III, 124, Asche III, 125, Gehalt an Seife III, 126, an fettem Öl III, 127, Gehalt an fremden, unverseifbaren Ölen u. Teeren III, 129, Harzöle III, 129, Teere III, 132, Gehalt an Kautschuk III, 132, Gehalt an Entscheinungsmitteln und Parfümierungsstoffen III, 133, an Leim III, 134, an suspendierten Stoffen III, 135, an Asphalt u. Paraffin III, 135, an Ceresin III, 136, Raffinationsgrad III, 136, Mischungen mit fetten Ölen III, 137.
Mineralweiß II, 826.
Mischgas 233.
Mischsäuren 332.
Mitisgrün II, 807.
Mittelöl von der Steinkohlenteerdestillation II, 739.
Mkányifett III, 200.
Mocayaöl III, 200.
Moëllon III, 726.
Mohnöl III, 179. 196.
Mohrsches Liter 42. 43. 47. 51.
Mohrsches Salz 126.
Molybdän II, 86. 353. 354.
Molybdänerze II, 353.
Molybdänlösung für Phosphorbestimmung II, 236. 395. 408.
Molybdänmethode z. Phosphorsäurefällung II, 25.
Molybdänstahl II, 86.
Monazitsand II, 362.
Montanwachs III, 75.
Montpellier-Gelb II, 807.
Moorboden 904, s. Bodenanalyse.
Morin III, 1203.
Morphin III, 292, 313, Untersuchung des käuflichen III, 837.
Mörser 20.
Mörtel s. Kalkmörtel etc.
Mörtelindustrie 673.
Mörtelmischer 696. 731.
Mowrahsamenfett III, 200.
Muffeln 35.
Muffelöfen II, 117. 118.
Müncke-Brenner 35.
Mungo III, 1236.
Muntz-Metall II, 246.
Muscarin III, 1070. 1104.
Musivgold II, 828.
Muskatbutter III, 200.
Muskatnußöl III, 380.
Mutterkorn III, 293.
Mutterlaugen von Salinen 403. 404, der Sodafabrikation 437.
Myrrha III, 286.
Myrtenwachs III, 200.

Nachtblau III, 1047. 1100.
Nährgelatine 826.
Naphtha s. Mineralöle, Benzin etc.
Naphthazarin III, 1065.
Naphthalin, Best. in Leuchtgas II, 634, Mittelöl II, 739, Karbolöl II, 742, Phenolen II, 776, Untersuchung II, 742. 762. III, 882, Bestimmung II, 762.
Naphthalinfarbstoffe III, 1065.
Naphthalingrün III, 1049. 1126.
Naphthalinrosa III, 1076. 1150.
Naphthamingelb III, 1122.
Naphthaminindigo III, 1112.
Naphthaminorange III, 1122.
Naphthamintiefblau III, 1112.
Naphthazinblau III, 1076. 1[illegible].
Naphthene III, 5. 6.
Naphthindon III, 1075.
Naphthionsäure III, 922.
Naphthogenblau III, 1114.
Naphthole III, 839. 917, Unterscheidung von α- u. β-Naphthol III, 918, Bestimmung III, 919.
Naphtholgelb II, 829. III, [illegible] 1118.
Naphtholgrün III, 1066. 1124.
Naphtholorange α III, 996. [illegible] III, 996.
Naphtholschwarz III, 1007. 1092.
Naphtholsulfosäuren III, 923
Naphthylamin u. Sulfanilsäure als Reagens für salpetrige Säure 364. 365. 795, zur kolorimetrischen Bestimmung derselben 382.
Naphthylamine III, 910.
Naphthylaminbraun III, 1142.
Naphthylamingelb III, 989.
Naphthylaminindigo III, 1030.
Naphthylaminschwarz III, 1005. 1092.
Naphthylaminsulfosäuren III. 923.
Naphthylamintiefblau III, 1030.
Naphthylblau III, 1019. 1058.
Naphthylenrot III, 1015. 1140.
Naphthylphenylamin III, 912.
Naphthylviolett III, 1098.
Nässe-Probe in Erzen II, 106.
Natrium als Ursubstanz für Alkalimetrie 104, im Aluminium des Handels II, 357.
Natriumaluminat 79. 629.
Natriumbikarbonat als Ursubstanz für Acidimetrie 99. Untersuchung des käuflichen 475.
Natriumbromat zur Urprüfung in der Jodometrie 139.
Natriumchromat II, 369.
Natriumdichromat II, 370. III, 965.
Natriumhydroxyd s. Ätznatron.
Natriumkarbonat als Ursubstanz für Acidimetrie 98. 102. 115. für Chamäleoneinstellung 121.
Natriumnitrit III, 963.
Natriumoxalat als Ursubstanz für Alkalimetrie 101, für Chamäleonlösung 122. II. 35.
Natriumpermanganat II, 365.
Natriumstannat II, 378.
Natriumsulfat, Best. in Salz 405. techn. Sulfat 414. 415.

Natriumsulfit, Titrierung 132. 134. 135, zur Urprüfung von Jodlösung 133, s. Sulfite.
Natriumsuperoxyd III, 955.
Natriumthiosulfat, reines 136, Normallösung desselben 137, Haltbarkeit 140.
Natron im Sodarückstand 443, im Kalkschlamm 449, im Natriumaluminat 629, in Tonerde des Handels 631, gesamtes in Sulfat 415, Gehalt des Weines an III, 660.
Natronbaumwolle III, 1239.
Natronlauge als Normallauge 111, 112, s. Normallaugen, zum Denaturieren v. Alkohol III, 557.
Naturasphalt, Nachw. in Petroleumasphalt III, 61.
Nelkenöl III, 380.
Neroliöl III, 382.
Nerolschwarz III, 1009. 1094.
Neßlersches Reagens 801. 802. 806. 926.
Neublau, Höchster III, 1044.
Neu-Coccein III, 999.
Neudruckschwarz III, 1194.
Neufuchsin III, 1041. 1138.
Neumethylenblau III, 1068, 1070. 1104.
Neupatentblau III, 1038. 1100.
Neuphosphin III, 995. 1120.
Neurot III, 1005.
Neusilber II, 315. 342.
Neusolidgrün III, 1036.
Neutralblau III, 1100.
Neutrale Zone der Verbrennungsgase II, 550, 551.
Neutralfarbe bei Methylorange 75.
Neutralgrau III, 1076. 1106.
Neutralisation von saurem Bier III, 690.
Neutralisationspunkt von Indikatoren 72, Ungleichheit desselben 72, bei Methylorange 74.
Neutralisationszahlen für Öle, Fette, Wachse III, 197—203, für Fettsäuren III, 183.
Neutralrot III, 1073.
Neutralsalze, Wirkung auf Indikatoren 69.
Neuviktoriablau III, 1047.
Neutralviolett III, 1073.
Neuwieder Grün II, 807.
Nickel, in Eisenerzen, Nachweis, II, 4, Bestimmung II, 21, in Eisen und Nickelstahl, Bestimmung II, 76, elektrolytische II, 77, Nachweis II, 337, Nickel des Handels II, 340, Nickellegierungen II, 342, Nickelkupfersteine II, 338, Nickelschlacken II, 339, s. Nickel und Kobalt.
Nickel und Kobalt II, 330, Erze II, 331, Trennung v. anderen Metallen und gemeinsame Abscheidung II, 331, durch Elektrolyse II, 333, durch die Äthermethode von Rothe II, 334, andere Methoden II, 335, Trennung von Nickel und Kobalt durch Kaliumnitrit II, 336, durch Nitroso-β-Naphthol II, 336, spezielle Methoden für Erze und Speisen II, 337.
Nickelbäder II, 344.
Nickelin II, 342.
Nickellegierungen II, 344.
Nickellösung, ammoniakalische III, 1217.
Nickeloxyd als Färbmittel für Glas 643.
Niederschläge, Trocknen 33, Glühen 33. 34.
Nigrisin III, 1104.
Nigrosaline III, 1193.
Nigrosine III, 1077. 1098. 1102.
Nikotin, Nachweis in Tabaksrauch 949. 950.
Nilblau III, 1070. 1100.
Nitranilin III, 915.
Nitrate s. Chilisalpeter und Kalisalpeter, Methoden zur Bestimmung, Aufzählung 309, Methode von Ulsch 311, II, 388, Bestimmung in Lunges Nitrometer 154. 316, nach Schlösing-Grandeau-Wagner 318, II, 387, nach der Chromat- oder Quarzglühmethode 319.
Nitrite, Analyse im Nitrometer 154, durch Chamäleon III, 963.
Nitrobenzol, Nachweis in Luft 951, Eigenschaften und Untersuchung III, 883.
Nitroglyzerin, Analyse 154, Untersuchung als Sprengstoff II, 493, Abfallsäuren von 333.
Nitrokörper als Farbstoffe III, 989.
Nitrometer 150, Anwendungen 157.
Nitrometer für Salpeter 154. 316, II, 391, mit Anhängefläschchen 156, mit Schüttelgefäß 164. 316.
Nitrometer-Methoden, zur Titerstellung von Chamäleon 127, zur Analyse von Nitrose 152. 346, von Nitraten, Nitriten, Dynamit, Nitrozellulose etc. 154. 164. 316. 319, II, 488, für andere Fälle 157.
Nitronaphthalin, Nachweis in Schmierölen III, 133, Eigenschaften III, 885.
Nitrophenin III, 1033.
Nitrose, Analyse im Nitrometer 152. 346, in Kammersäuren 342, Analyse durch Chamäleon 344.
Nitrosit-Methode für Kautschukanalyse III, 321. 344.
Nitrotoluol III, 884.
Nitrozellulose, Analyse 154, Untersuchung als Explosivstoff II, 486, lösliche II, 492, Stabilitätsproben II, 508. 510. 512. 513, Abfallsäuren von 333.
Niveaurohr 152. 158. 160.
Noir reduit III, 1193.
Noir Vidal III, 1083.
Nopalin III, 1052.
Normalalkali s. Normallaugen.
Normaljodlösung 131.
Normalkerzen II, 651. 653.
Normallaugen 111, kohlensäurefreie 113, Aufbewahrung 113, Verwendung in Büretten 114, Einfluß der Kohlensäure 114, Wirkungswert 116.
Normallösungen, Anwendung von verdünnten 68. 75, immer mit demselben Indikator zu brauchen 72, Allgemeines 95, Stellen nach Äquivalenten 96. Korrektion für Temperatur 54. Vorratsflaschen für 62.
Normaloxalsäure 98. 110.
Normalsalpetersäure 98.
Normalsalzsäure 98. 102.
Normalsäuren 97. 104. 106. Einstellung auf gasvolumetrischem Wege 105. 106, durch spez. Gew. 106, Stärke 109, Wirkungswert 110, Aufbewahrung im Laboratorium 110.
Normalschwefelsäure 97.
Normalsand 696. 725.
Normaltemperatur beim Eichen 43. 44, Tabellen dafür 45. 46.
Normaltinten III, 766, Grundsätze für amtliche Tintenprüfung III, 766, Klassifizierung III, 766, Verwendungs-

art III, 767, Vorschriften bei Ausschreibungen III, 767, Anforderungen III, 767, Prüfung III, 783 (s. Tinte), Normalien III, 793.
Normaltone von Bischof 585. 590.
Nyanzaschwarz III, 1020. 1094.

Obaöl III, 200.
Obstbranntwein III, 587.
Obstmost u. Obstwein III, 663, Zusatz zu Traubenwein III, 653. 663.
Ochsenklauenöl III, 198.
Öfen für Erzproben II, 107. 108. 109. 124, für Silberproben II, 117. 118.
Ofenbetrieb für Gasfabrikation II, 547, Untersuchung des festen Brennstoffes II, 548, der Generatorgase II, 548, Retortenbetrieb II, 549, Temperaturmessung II, 552, Zugmessung II, 553, Brennstoffverbrauch II, 554, Wärmeverlust II, 554.
Ökonometer III, 480.
Öle, ätherische s. Ätherische Öle.
Öle, Fette und Wachse, Systematik III, 151, Untersuchung III, 151, Physikal. Methoden III, 152, Best. des spez. Gew. III, 153, des Schmelz- und Erstarrungspunktes III, 154, des Brechungsvermögens III, 155, der Viskosität III, 161, der Löslichkeit III, 161, des optischen Drehungsvermögens III, 162, Chemische Methoden III, 162, Quantitative Methoden III, 162, Konstanten III, 163, Verseifungszahl (Köttstorfersche Zahl) III, 163, Jodzahl nach Hübl III, 165, nach Wijs III, 166, Reichertsche Zahl III, 167, Hehnersche Zahl III, 169, Acetylzahl III, 170, Variabele III, 172, Säurezahl III, 172, Gehalt an Glyzerin III, 173, an Unverseifbarem III, 175, Qualitative Proben III, 176, Obsolete Proben III, 176, Sauerstoffabsorption III, 176, Hexabromidprobe III, 178, Farbenreaktionen III, 179, Baudouinsche Reaktion III, 180, Halphensche Reaktion III, 180, Bechische Reaktion III, 180, Salpetersäurereaktion III, 181, Liebermann-Storch-Reaktion III, 181, Schwefelsäurereaktion III, 181, Untersuchung der Fettsäuren III, 181 (s. d.), Verseifungszahlen, Jodzahlen etc., Untersuchung des Unverseifbaren III, 190, der natürlich vorkommenden unverseifbaren Substanzen in Ölen und Fetten III, 190, in Wachsen III, 192, Tabellen der Konstanten für Öle, Fette und Wachse und deren Fettsäuren III, 196.
Öle, oxydierte (geblasene, verdickte) III, 220.
Öle, sulfonierte III, 222.
Olein III, 230.
Oleorefraktometer III, 155.
Oleum s. Schwefelsäure, rauchende.
Ölgas II, 562.
Olibanum III, 286.
Olivenkernöl III, 196.
Olivenöl III, 179. 196.
Ölkuchen III, 204.
Öllacke III, 226.
Ölsaten III, 204.
Ölsäure, Bestimmung III, 188. 230.
Opium III, 292.
Opiumextrakt III, 310.
Optische Proben für Schmieröle III, 114, für Fette und Öle III, 162, optische Pyrometer 199, ätherische Öle III, 369, Zuckerlösungen III, 401. 425. 442.
Orange I III, 996, II III, 996. 1118, III III, 994, IV III, 993, G III, 999. 1118, G T III, 1118, R III, 1118.
Orangenblütenöl III, 382.
Orceïn III, 1197.
Orchelline III, 1199.
Orcin III, 1197.
Orellin III, 1205.
Organische Substanzen im Wasser 774, in Abwässern 855. 864. 870. 876, in Luft 944.
Oriolgelb III, 1032. 1122.
Orlean III, 1205.
Orsat-Apparat 56. 170. 221. 224. 336.
Orsat-Fischer-Apparat 221.
Orsat-Lunge-Apparat 224.
Orseille III, 1128. 1197.
Orseillecerise III, 1132.
Orseilleersatz III, 994. 1132.
Orseilleextrakt III, 1198. Verfälschungen III, 1199. 1200.
Orseillekarmin III, 1199.
Orseillepräparate III, 1198.
Orseillepurpur III, 1199.
Orseillerot III, 1132.
Orseilleviolett III, 1198.
Orseillin III, 1132.
Orthocyanin III, 1098.
Orthonitrophenol als Indikator 92.
Orthoschwarz III, 1094.
Osmose-Verfahren für Harnanalyse III, 274. 275.
Osmosewässer III, 470.
Ostwalds Eich-Pipette 51. 52.
Oxalsäure, Verhalten zu Indikatoren 77. 82. 85, als Grundlage der Alkalimetrie 106. Darstellung von ganz reiner nach Cl. Winkler 106, zur Urprüfung von Chamäleon 120, für Wasseranalyse 751, in Wein III, 656, Untersuchung der käuflichen III, 840. 935.
Oxaminblau III, 1019. 1112.
Oxaminbraun III, 1144.
Oxaminviolett III, 1018. 1112.
Oxazime III, 1069.
Oxazone 1069.
Oxyanthrachinon III, 1057.
Oxychinone III, 1055.
Oxydationsgrad von Eisen in Erzen II, 49.
Oxydiaminorange III, 1025.
Oxydiaminschwarz III, 1106. 1110.
Oxyketonfarbstoffe III, 1081.
Oxyphenin III, 1032.
Ozokerit III, 76. 239.
Ozon in Luft 925.

Palatinrot III, 1032.
Palatinscharlach III, 999. 1130.
Palatinschwarz III, 1010. 1106.
Palladium zur Absorption von Wasserstoff 231. II, 567. zur fraktionierten Verbrennung von Gasen 225. II, 573. zur Reduktion von Ferri- zu Ferroverbindungen 384.
Palmarosaöl III, 382.
Palmkernöl III, 200.
Päonin III, 1050.
Papageigrün II, 807.
Papier III, 750, Bestimmung des Aschengehaltes III, 750. Reimannsche Aschenwage III, 750, mikroskop. Prüfung der im Papier enthaltenen

Faserstoffe III, 751, Vorbereitung des Papiers III, 752, Holzschliff III, 753, Jute, Holzzellulose, Strohzellulose, Espartozellulose, Leinen III, 754, Hanf, Baumwolle III, 755, Beurteilung des Verholzungsgrades III, 756, Verfahren nach Dr. Klemm 756, makroskopische Bestimmung des Holzschliffs III, 757, Leimfestigkeit III, 758, Harzleim, Tierleim, Kaseinleim III, 758, Stärke 759, Vergilbung III, 759, Literatur III, 760, Papierprüfungsanstalten III, 761.
Parablau III, 1078.
Paraffin für Zündwaren, Prüfung II, 522, für Kerzen III, 53. 231, Schmelzpunktsbestimmung III, 232, Bestimmung in Benzolen II, 753, Anthracen II, 771, Rohpetroleum III, 15, Erdwachs und Ceresin III, 78. 240, in Schmierölen III, 135, in Bienenwachs III, 239.
Paraffinmasse (Paraffinschuppen) aus Rohpetroleum III, 52, aus bituminösen Schiefern III, 70, aus Braunkohlenteer III, 72, Schmelz- und Erstarrungspunkt III, 72, für Kerzenfabrikation III, 231.
Paraffinkerzen III, 74. 231.
Paraldehyd III, 841.
Parallaxe beim Ablesen 57. 58. 59.
Paranitranilinrot III, 1140.
Paranitrophenol als Indikator 67. 92.
Paranußöl III, 179. 196.
Paraphenylenblau III, 1078. 1100.
Parfümierungsstoffe für Mineralöle III, 133.
Pariserblau II, 797.
Parisergrün II, 807.
Pariser Lack III, 1207.
Pasten III, 314.
Patchouliöl III, 382.
Patentatlasrot III, 1034.
Patentblau III, 1037. 1096. 1104.
Patentfustin III, 1116. 1204.
Patentschwarz III, 1008.
Pauly-Seide III, 1241. 1243.
Pech s. Steinkohlenteerpech, für Ultramarinfabrikation II, 834, für Gummischuhfabrikation III, 329.
Pegu-Katechu III, 290.
Pegubraun III, 1028. 1142.
Pensky-Martens-Apparat III, 4.
Pentosane in Rohfaser II, 454, Bestimmung II, 460.
Perchlorat in Chilisalpeter, Nachweisung 307, in Kalisalpeter II, 472. 474, Bestimmung 320. II, 438. 474.
Periwollblau III, 1102.
Perlweiß 821.
Permanentweiß II, 826.
Permanganat s. Chamäleon.
Persico III, 1128.
Persio III, 1199.
Persischgelb III, 1001.
Perubalsam III, 276. 280.
Peruguano etc. II, 431.
Petiotisierter Wein III, 649.
Petroleum, rohes, s. Rohpetroleum, russisches, Nomenklatur der Derivate aus III, 3, s. Leuchtpetroleum.
Petroleumäther III, 3. 12. 19, s. Benzin.
Petroleumasphalt s. Erdölasphalt.
Petroleumkohlenwasserstoffe, Nachweis und Bestimmung in Benzol II, 761, s. Erdölasphalt etc.
Petroleumprober von Abel für Benzin III, 21, für Leuchtpetroleum III, 31, von Pensky-Martens III, 35. 44.
Petroleumteer III, 54, s. Erdölasphalt.
Pfefferminzöl III, 382.
Pferdefett III, 202.
Pferdefußöl III, 198.
Pfirsichkernöl III, 196.
Pflanzen, Schädliche Mengen von Gasen für 952.
Pflanzenfarbstoffe, Nachweis in Rotwein III, 617.
Pflaster III, 305.
Pflaumenkernöl III, 196.
Phenacetin III, 842.
Phenacetolin 67.
Phenaminblau III, 1112.
Phenanthren, Bestimmung im Anthracen II, 768.
Phenetolrot III, 999.
Phenocyanin III, 1072. 1104.
Phenoflavin III, 995. 1120.
Phenole, Bestimmung in Teerölen II, 737, Bestimmung in Karbolöl II, 740, Nachweisung II, 772, Prüfung des technischen II, 774, Nachweis in ätherischen Ölen III, 374, s. Karbolsäure.
Phenolphtalein 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 73, Gemisch mit Methylorange 79, Beschreibung 84, Verwendung 85, Phenolphtaleinpapier 95.
Phenylchloroform III, 926.
Phenylenbraun III, 992.
Phenylendiamin III, 912.
Phenylnaphthylamin III, 912.
Phenylnaphthylkarbazol II, 770.
Phloxin III, 1053. 1134.
Phosgen III, 953.
Phosphate, verschiedene Klassen II, 391, Untersuchung der Rohphosphate II, 423, der Guanophosphate II, 424, der Knochenphosphate II, 425, der präzipitierten Phosphate II, 425.
Phosphin III, 1080. 1120.
Phosphor in Kohlen 249, in Eisen II, 101, in Kupfer II, 226. 234, in Phosphorzinn II, 293. 294, Untersuchung des weißen II, 515. 516, des amorphen (roten) II, 516, des hellroten II, 517, Nachweis von weißem in Phosphorsesquisulfid II, 542, Nachweis von weißem in Zündhölzern II, 542, Bestimmung in Calciumkarbid II, 717. 718, Bestimmung im Acetylen II, 723.
Phosphorbronze II, 244.
Phosphorite II, 423, Beimischung zu Knochenmehl II, 435.
Phosphorkupfer II, 234.
Phosphoroxychlorid III, 962.
Phosphorsäure, Verhalten gegen Methylorange 78, gegen Lackmus 83. 84, gegen Phenolphtalein 85, in Schlempenkohle 549, in Schlempenpottasche 553, in Gläsern 668, in Wasser 796, in Abwässern 865, in Boden 895, in Eisenerzen, Nachweis II, 2, Bestimmung II, 25. 44, Bedingungen der Molybdänmethode II, 25, Bestimmung in Düngmitteln II, 391, Maßanalytische Bestimmung der unlöslichen bezw. Gesamtphosphorsäure II, 393, der wasserlöslichen Phosphorsäure II, 393, Uranlösung II, 394, gewichtsanalytische Bestimmung der unlöslichen bezw. Gesamtphosphorsäure II, 395, Molybdän-

methode II, 395. 396, Citratmethode II, 399, Verschiedene Methoden II, 400. 401, Bestimmung als Phosphormolybdänsäureanhydrid II, 401, Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure II, 403, Bestimmung der freien Phosphorsäure II, 406. 407, Bestimmung der zitronensäurelöslichen II, 407. 444, citratlösliche II, 403, nach Petermann II, 404, nach Wagner II, 404, nach Böttcher II, 406, in präzip. Phosphaten II, 425, in Superphosphaten II, 426, Bestimmungen für internationalen Großhandel II, 444, Bestimmung in Wein III, 626, Grenzzahlen III, 659. 661, freie, Bestimmung II, 406. 407. 436, unlösliche bezw. gesamte II, 392. 393. 395. 425. 427. 444, wasserlösliche, Bestimmung II, 393. 426. 444, zitronsäurelösliche II, 407. 428. 444.
Phosphorsesquisulfid II, 518, Untersuchung auf weißen Phosphor II, 542.
Phosphortrichlorid, Nachweis in Luft 934. 951.
Phosphorwasserstoff in Luft 932. 951.
Phosphorzinn II, 293.
Photometer II, 653, von Bunsen II, 654, Normalphotometer II, 654, Photometerkopf von Lummer und Brodhun II, 655, Flächenphotometer von L. Weber, II, 659.
Photoskopie III, 1152.
Phtalsäure III, 843. 929.
Phytosterin III, 176. 190. 193.
Phytosterin-Acetatprobe III, 191, 206.
Picenfraktion von Mineralölen III, 65.
Pikrate als Sprengstoff II, 499.
Pikrinsäure als Sprengstoff II, 499, als Farbstoff III, 989. 1118.
Pinksalz II, 378.
Piperin, Nachweis in Branntwein III, 585.
Pipetten, amtliche Eichung 47. 48, Ostwaldsche 53, Bleiersche 63, Meßpipetten 63, Vollpipetten 63, selbsteinstellende mit Überlauf 64, zur Absorption von Gasen 228.
Plastizität des Tons 577.
Platin neben Gold in Lösungen II, 157, Platinerze II, 168. 169, Platinsand, Untersuchung auf trockenem Wege II, 169, Nasse Proben II, 171, Platinlegierungen II, 172, Verwendung zur Verbrennung von Gasen II, 573.
Platinapparate für Elektrolyse II, 192.
Platinchlorid, Darstellung 526.
Platinkapillare II, 574.
Platinmetalle, Einfluß auf die Goldprobe II, 164.
Platinmethode für Kalibestimmung s. Kaliumplatinchloridmethode.
Platintiegel 34, Reinigung 35, Angriff beim Glühen von Magnesiumphosphat 413.
Plutobraun III, 1144.
Plutoschwarz III, 1027. 1108.
Poirriers Blau als Indikator 92.
Poirriers Orange III als Indikator 73, s. Methylorange.
Polarisation von Schmierölen, III, 114, von Zuckerlösungen III, 401. 425, Tabellen für diese von Schmitz III, 425, von Neumann III, 432, von Dicksäften III, 442, Tabellen III, 444, für Raffinose III, 447, von Melasse III, 460, von Produkten der Rohrzuckerindustrie III, 481. 483. 485. 488, von Branntwein, amtliche Vorschrift III, 569, von Wein III, 613, zum Nachweis von unreinem Stärkezucker III, 614.
Polarisationsapparate f. Zucker III, 390, Tabellen für III, 425. 426. 432.
Polierrot II, 811.
Polyazofarbstoffe III, 1020.
Polymethylene III, 5.
Polyphenylschwarz III, 1026. 1108.
Polypren III, 317.
Pomeranzenöl III, 383.
Ponceau 4 GB III, 997, 2 G; R; 2 R; 3 R; 2 G III, 999. 1130, 6 R III, 1000. 1130, B III, 1005, S; SS III, 1130, 10 RB III, 1132.
Porosität des gebrannten Tons 581, der Tonwaren 603.
Portlandzement 708, Rohmaterial 708, Aufschließung des Tons 708, Analyse 709. 711, Gehalt an Quarzsand 710, Schlämmanalyse 710, Einfluß der Eigenschaften des Tons auf die Qualität des Zements 712, Analyse der Klinker und des Rohmehls 713, 719, Normalmethoden für Zementanalyse von Hillebrand 713, andere Methoden 715, Bestimmung der Alkalien 715, der Magnesia 716, Normalzusammensetzung 717, Definition 717, Zusatzstoffe 717, Eigenschaften 719, Spezifisches Gewicht 719, Bestimmung durch Volumenometer 720, Litergewicht 723, Feinheit der Mahlung 724, maschinelle Siebung nach Tetmajer 724, Normalsand 725, technische Prüfungen 725, Anmachen mit Wasser 725, Abbinden 726. 727. 728, Wasserkapazität 726, Temperaturerhöhung beim Abbinden 728, Festigkeit 729. 730, Volumbeständigkeit 729. 745 (s. d.), Glühprobe, Darrprobe, Kochprobe 749, Regeln von Tetmajer 750, Dehnungsverhältnisse 750, Tastapparat v. Bauschinger 750, Apparat von Klebe 753, Mörtelausgiebigkeit 754, Wasserdurchlässigkeit 754, Apparat von Tetmajer 754, von Michaëlis 755, v. Amsler-Laffon 757, Frostbeständigkeit 758, Abnutzbarkeit 761, Verfälschungen 762, Grenzwerte von Fresenius 762, Schwebeanalyse von Hanenschild 762.
Pottasche 547, Rohstoffe für Fabrikation 547, Schlempekohle 548, reine Pottasche 550, Melassen- oder Schlempenkohlenpottasche 553, als Material für Glasfabrikation 639.
Poudrette II, 433.
Präpariersalz II, 378.
Preßhefe III, 546, verschiedene Kennzeichen III. 546, Reinheit III, 546, Bestimmung der Stärke III, 547, Beimischung von Bierhefe III, 547, Bestimmung der Gär- und Triebkraft III, 548.
Preßschlamm von Zuckerrüben III, 441.

Primrose III, 1052.
Primulin III, 1030. 1122.
Probefärben III, 972, Einrichtungen dafür III, 972, Ausführung der Färbeversuche III, 973, Materialien dafür III, 975, Abwägen etc. III, 975, Ausführung der Versuche III, 976, Ausfärbungen auf Seide III, 978, Wolle 979, Baumwolle 980, Beizen mit Tonerde III, 980, mit Chrom 980, Druckversuche III, 981, Echtheitsproben III, 982 (s. d.), von Indigo III, 1161, von Farbholzextrakten III, 1187.
Probegold III, 163.
Probekörper für Festigkeitsproben 734 (s. Festigkeit).
Probenahme 8, von stückigem Material 9. 10, Zerkleinerung 11. 12, Einfüllen in Flaschen 13, von Pulver, Grus 14, von Flüssigkeiten 17, von Trinkwasser 814. 816. 826, von Gasen 19. 213. 215. 217. 218. 221. 229, II, 580. 595, Sammeln und Aufbewahren der Proben 19, von Kohlen 245, von Abwässern 849, von Mineralböden 886, von Moorboden 905, von Eisenerzen II, 6, von metallischem Eisen II, 51, von Erzen II, 105, von Metallen u. Legierungen II, 107, von Düngemitteln II, 422. 442, von Kraftfuttermitteln II, 447, von Grünfutter, Heu, Stroh II, 461, von Calciumkarbid II, 707, von Anthracen II, 764, von Seife III, 243, von Kautschukwaren III, 333, von Zuckerrüben III, 387, von Branntwein und Likören III, 562, von Wein III, 599, von Gerbstoffen III, 708, von Leder III, 737.
Probenzieher, mechanischer 11.
Probestecher, 15. 16, für Flüssigkeiten 18.
Probierblei II, 117. 118.
Probieren von Silbererzen II, 116, Ansiedeprobe II, 116, Probierblei II, 117, Tiegelprobe (Krätzprobe) II, 121, bei Quarzen, Bleischlacken, Bleierzen II, 123, von Silberlegierungen II, 131, Trockene Proben II, 131, Nasse Proben II, 134, Gay-Lussacs Methode II, 135, Volhards Methode II, 139, Gewichtsanalytische Abscheidung II, 141.
Probiernadeln II, 132.
Probiersilber II, 136. 140.
Probierstein II, 132.
Probierwage II, 114.
Proteid-Ammoniak 806. 834.
Protein in Futtermitteln II, 449. 468, verdauliches II, 451. 468.
Prune III, 1071. 1104.
Pseudocumidin III, 903.
Psychrometer 920.
Pülpe von der Stärkefabrikation III, 517.
Pulver, s. Schwarzpulver, rauchloses II, 500.
Purgiernußöl III, 196.
Purpur, französischer III, 1198. 1199, hessischer etc., s. d.
Purpurhellrot III, 1212.
Purpurin III, 1058. 1059. 1128. 1150.
Purpurinamid III, 1150.
Purpurlackrot III, 1212.
Putzöl aus Rohpetroleum III, 3. 44.
Puzzolanen, Zusammensetzung 692, künstliche 697.
Pyknometer, für Schmieröle III, 87, von Sprengel III, 153, für Zuckerlösungen III, 424, für Melasse III, 458. 459, für Branntwein III, 572, für Alkohol im Wein III, 601.
Pyraminorange III, 1012. 1120. 1122.
Pyranilschwarz III, 1086.
Pyrazolonfarbstoffe III, 1034.
Pyridine, Nachweis in Salmiakgeist, 692, Bestimmung in Teerölen II, 735. 736, Untersuchung des käuflichen II, 789, Titration II, 789, als Denaturierungsmittel für Alkohol III, 553, desgl. für Branntweine III, 582.
Pyrit 273.
Pyritsäure 367.
Pyrogallol III, 844.
Pyrogenfarbstoffe III, 1086. 1110. 1116. 1124. 1144.
Pyrogengrün III, 1126.
Pyrogenolive III, 1126.
Pyrolblauschwarz III, 1108.
Pyrolbraun III, 1144.
Pyrolbronze III, 1124.
Pyrolgelb III, 1124.
Pyrolschwarz III, 1108.
Pyrometer 196, mit Quecksilberfüllung 194. 196, mit Kalium-Natriumfüllung 196, aus Metall 196, Thalpotasimeter 196, Luft-Pyrometer 197, Metall-Legierungen 197, Tonkörper 197, Seger-Kegel 198, Optische 199, von Le Chatelier, Hempel, Wanner 199, Akustische 199, Thermophone 199. 200, Gas-Pyrometer v. Bradbury 200, Kalorimetrische 200, Elektrische Widerstands- 201, Siemens 201, andere 202, Thermoelektrisches 202, von Le Chatelier, Heraeus und Keiser und Schmidt 202, Behandlung 205, Abänderung von Pfeiffer II, 552, Wanners 199. II, 553.
Pyrometrische Prüfung der Tone 584. 588.
Pyronaphtha III, 3.
Pyronin III, 1035. 1138.
Pyroschwefelsäure 389. 392.
Pyrosin als Indikator 91.
Pyrotinorange III, 997.
Pyroxylin, Analyse im Nitrometer 154.
Pyrrhotit, Unterscheidung von Schwefelkies 289.
Pyrrolreaktion III, 554.

Quartation II, 152. 158. 159, mit Kadmium II, 167.
Quarz, Prüfung 635, Verhalten zu Alkalien nach Lunge und Millberg 597, Bestimmung in Ton 600. 709.
Quecksilber, als Sperrflüssigkeit 43, Prüfung auf Verunreinigungen II, 179, Quantitative Analyse II, 179, Reinigung II, 181.
Quecksilberdampf, Nachweis in Luft 934.
Quecksilbererze II, 174.
Quecksilberprobe, durch Destillation II, 174, Golddeckelprobe II, 175, Elektrolytische Methoden II, 178.
Quecksilbersalbe III, 314.
Quecksilberthermometer 194. 196.
Quellwasser 768.
Quercetin III, 1202.
Quercétine industrielle III, 1202.
Quercitron III, 1116. 1201.
Quercitronextrakt III, 1202.
Quetschhähne 56.

Rabes Turbine 28. 260. 261. 262.
Raffinad II, 216.
Raffinose III, 442. 444. 445. Bestimmung III, 446.
Ramieh III, 1238.
Rationelle Analyse des Tons 596. 599.
Rauchgase, Untersuchung, s. Verbrennungsgase, Gasbüretten etc., Formel für Berechnung der Wärmeverluste durch 242. 243. II, 554, Verunreinigungen 952.
Rauchloses Pulver II, 500, Wärmeprobe II, 509.
Rauracienne III, 997.
Ravisonöl III, 196.
Reagenspapier 90. 93. 94, Empfindlichkeit 94, Untersuchung III, 304.
Reagentien von bestimmter Stärke 28.
Reaktionsgefäß für Nitrometer, s. Schüttelgefäß.
Realgar II, 304.
Rechentafeln für Analysen 207.
Reduktion von Gasvolumen auf Normalzustand 157, durch das Gasvolumeter 158, Formeln dafür 160. II, 577, durch Kompensatoren II, 578. 591. von Ferri- zu Ferrosulfat 384. II, 36, 37.
Reduktionsrohr 159, Gebrauch eines feuchten Rohres für trockene Gase und umgekehrt 161, Gebrauch zur direkten Ablesung von Gewichten 168.
Reduktionsvermögen des Wassers 779.
Reduzierbarkeit von Erzen II, 46.
Refraktion des Chilisalpeters 307.
Refraktometer III, 155. 156, Zahlen für Öle, Fette, Wachse III, 197. 199, 201. 203, für Butter III, 206.
Reginaviolett III, 1096.
Reibechtheit von Farbstoffen III, 985.
Reichertsche Zahl III, 167. 170. 196. 198. 200. 202. 206. 207. 209.
Reinheitsquotient der Rübensäfte III, 433, von Rohrzuckersirupen III, 487.
Reinigung der Gefäße für Eichungen 51. 60.
Reisstärke III, 509.
Resina pini III, 284.
Resistenz von Glassorten 647, Prüfung darauf 652.
Resoflavin III, 1082. 1120.
Resorcin III, 920.
Resorcingelb III, 995.
Resorcinphtalein III, 1050.
Retortenbetrieb in Gasfabriken II, 549.
Rettigöl III, 196.
Rheonin III, 1081. 1120.
Rhodanammonium zur Best. von Silber und Chlor 142, Fabrikation 571, Eigenschaften 572, als Handelsartikel II, 685. 703, Best. in Gasreinigungsmasse II, 674, Gaswasser II, 700.
Rhodankalium 573.
Rhodamin III, 1053. 1054. 1134. 1136. 1138.
Rhodanverbindungen, Bestimmung 571. 573.
Rhodin III, 1136.
Rigolen III, 3.
Rinden III, 300.
Rindermarkfett III, 202.
Rindstalg III, 202.
Rinmanns Grün II, 810.
Rizinusöl III, 196, zum Denaturieren von Alkohol III, 556, lösliches III, 220.
Robbentran III, 179. 189. 198.
Roccellin III, 997.
Rochenleberöl III, 198.
Rock Scarlet III, 1015.
Roggenstärke III, 506.
Rohbenzin III, 19.
Rohfaser II, 453, Weender Methode II, 453. 469, Methode von König II, 454.
Rohfette III, 204.
Rohpetroleum III, 1. 3. 4, Eigenschaften III, 4, chemische Zusammensetzung III, 5, spezifisches Gewicht III, 6, Bestimmung des Wassergehalts III, 6, Bestimmung d. mechan. Verunreinigungen III, 8, Bestimmung der Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl etc. III, 8, für den Fabrikbetrieb III, 8, für zoll- u. handelstechnische Zwecke III, 9, älterer Apparat von Engler III, 10, amtlich vorgeschriebener Apparat III, 11, Entflammbarkeit III, 12, Asphaltgehalt III, 13, Paraffingehalt III, 15, Verdampfungswärme III, 16, Putzöl aus III, 44, Paraffin aus III, 52.
Rohprotein II, 449. 468.
Rohrzucker, Inversion für Gewichtsanalyse III, 408. Tabellen für diese III, 409, Dicksaft neben Raffinose III, 442. 444, Tabellen III, 443, reduzierender Zucker in Rohrzucker III, 488. 489, Best. in Wein III, 611.
Rohrzuckerindustrie III, 481. Zuckerrohr III, 482, Fabrikationsprodukte III, 484.
Rohschwefel 265, Handelssorten 265, Verwendung zum Bestäuben von Weinreben 267, s. Schwefel.
Rohsodalauge 433.
Rohsodaschmelze 429.
Röllchenprobe für Gold II, 100.
Romanzement 704, Zusammensetzung 705, Normen für Eigenschaften 705, Volumbeständigkeit 706, Mahlung 706, Erhärtung 706, Festigkeit 706.
Rosanilin III, 1039.
Rosanthren III, 1020. 1140.
Rosazurin III, 1015. 1018. 1138.
Rose bengale III, 1053. 1134.
Rosenöl III, 383.
Rosindulin III, 1034. 1077.
Rosinenwein III, 650. 663.
Rosmarinöl III, 383, zum Denaturieren von Alkohol III, 557.
Rosolsäure als Indikator 67.
Rosolsäurefarbstoffe III, 1049. 1150.
Rößler-Ofen 36. II, 107. 110. 121. 149.
Röstgase von Schwefelkies etc., Untersuchung auf Schwefeldioxyd 298.
Röstrückstände s. Abbrände.
Röstscherben II, 126.
Rot für Seide III, 1003.
Rotguß II, 246.
Rotholz III, 1126. 1210.
Rotviolett III, 1094.
Rouge M III, 1015.
Roxamin III, 1004. 1132.
Rüben als Futtermittel II, 462.
Rübensaft III, 413, Konservierung durch Sublimat III, 413, anderweitige III, 414, Best. d. spezif. Gewichts III, 414 (s. Saccharometer), Bestimm. des Zuckergehaltes III, 424. Reinheitsquotient III, 433. Trockensubstanz III, 453. Asche III, 435, Invertzucker III, 436, Alkalität III, 457.

Farbe III, 438, Dicksaft III, 442 s. d.
Rüböl als Schmiermittel III, 82, Konstanten für III, 196.
Rubrescin 91.
Rum III, 587.
Ruß, Best. in Luft 947. 952.

Saccharin III, 571, Bestimmung in Wein III, 623, Zusatz zu Wein III, 650, Nachweis in Bier III, 692, Untersuchung des käuflichen III, 846.
Saccharometer III, 414, von Balling und Brix III, 414, Tabelle zur Vergleichung von Gewichtsprozenten (Brixgraden) mit spezifischem Gewicht nach Baumégraden für 17,5°, Umrechnung für andere Temperaturen III, 423, Anwendung für süße Maischen III, 534, Anwendung zur Bestimmung des Vergärungsgrades von reifer Maische III, 539.
Sächsisch Grün II, 810.
Safflor III, 1212.
Safflorextrakt III, 1212.
Safflorkarmin III, 1212.
Safflorröl III, 189, 196.
Safflorrot III, 1212.
Safrangelb III, 989.
Safranin III, 1074. 1138. 1150.
Safrosin III, 1052. 1134.
Salben III, 314.
Salicinrot II, 1014.
Salinenbetrieb 402.
Salizinrot III, 1136.
Salizylsäure, Nachweis in Wein III, 624, Zusatz zu Wein III, 655, in Bier III, 690, Untersuchung der käuflichen III, 844. 928.
Salizylsaures Eisenoxyd als Indikator 91.
Salmiakgeist, Fabrikation II, 686, Wirkungswert des Kalkes dabei II, 686, Grädigkeit II, 690, Tabelle der spezif. Gewichte II, 690, Anorganische Verunreinigungen II, 690, Empyreumatische Bestandteile II, 691, für Farbenfabrikation etc. III, 963.
Salmrot III, 1015. 1034.
Salol III, 850.
Salpeter s. Chilisalpeter, Kalisalpeter, Salpeterstickstoff, Nitrate. Nachweisung in Kaliumchlorat 522, Analyse nach Kjeldahl II, 383, Analyse nach Schlösing-Grandeau-Wagner 318. II, 387, als Düngmittel II, 437, in Schwarzpulver II, 485, Nitrometer für 154, Schüttelgefäß für nitrometrische Analyse 164, Analyse im Gasvolumeter 164. 168.
Salpetersäure 324, Eigenschaften 324, Spezifische Gewichte 324, Tabelle dafür 326, Einfluß der Temperatur 328, Einfluß der Untersalpetersäure 324, 325, Bestimmung 330. 334, Prüfung auf Verunreinigungen 330, für Explosivstoffe II, 478, Bestimmung in Wein III, 627, Nachweis in Schwefelsäure 364, in Trinkwasser 787, in Abwässern 860, Bestimmung auf kolorimetrischem Wege 382. 788. 792. 863, nach Marx und Trommsdorf 789, nach Schulze und Tiemann 861, Bestimmung im Boden 901.
Salpetersäurefabrikation, Ausgangsmaterialien 306, Betriebskontrolle 323, Rückstände 323.
Salpeterstickstoff, Bestimmung in Düngmitteln II, 386, nach Schlösing-Grandeau-Wagner 318. II, 387, nach Ulsch 311. II, 388, nach König II, 389, nach Raab-Böttcher II, 390, andere Methoden II, 390. 391.
Salpetrige Säure, Verhalten gegen Methylorange 78, Bestimmung in Nitrose 344, Tabelle dafür 345, Nachweis in Schwefelsäure 364, Bestimmung durch Chamäleon 344, III, 963, auf kolorimetrischem Wege 381. 795. 850. 859, in Trinkwasser 793, in Abwässern 859, in Luft 828.
Salzsäure, Eigenschaften 418, Spez. Gewichte 419, Temperaturkorrektion dafür 418, Verunreinigungen: Rückstand 420, Schwefelsäure 420, Arsen 421. II, 304, Eisen 423, schweflige Säure 423, Chlor 424, Selen 424, Bestimmung des HCl 424.
Salzsäurefabrikation, Betriebskontrolle 415, Austrittsgase 415. 416.
Salzsäureverbrauch von Braunstein 489.
Salzsolen 402, Analyse 403.
Sambesindigoblau III, 1020. 1112.
Sambesischwarz III, 1020. 1110.
Sämischleder III, 747.
Sammetrot II, 812.
Sand, Prüfung 634.
Sandarak III, 219. 284.
Sandelholz III, 1126.
Sandelholzöl III, 383.
Santiago-Neugelb III, 1204.
Santonin III, 850.
Santorinerde 692. 693.
Sapokarbol II, 786.
Sardinenöl III, 198.
Sassafrasöl III, 384.
Saturationsgase III, 478.
Setocyanin III, 1036. 1104.
Setoglaucin III, 1037. 1104.
Setopalin III, 1104.
Sauerfutter II, 462.
Sauerstoff, Bestimmung in Gasen 217. 218. 223. II, 566. 583. 596, in Austrittsgasen der Bleikammern 335, im Leuchtgas II, 611, Darstellung für Gasanalysen 236, Bestimmung im Trinkwasser nach L. W. Winkler 817, Tabelle der Löslichkeit in Wasser 822, Bestimmung in Abwässern 866, durch Tenax-Apparat von F. C. G. Müller 866, in Luft nach Chlopin-Winkler 910, Bestimmung in Eisen II, 103, im Handelskupfer II, 225.
Sauerstoffabsorption von Fetten und Ölen III, 176.
Säure, freie, in Sulfat 411, in Austrittsgasen von Bleikammern 337, von der Salzsäurekondensation 415, in Chlorlaugen 492. 493, in schwefelsaurer Tonerde 627, in Abwässern 857, in Schmierölen III, 115, in emulgierbaren Mineralölen III, 148, in Stärke III, 515, in Malz III, 530, in Maische III, 537. 542, in Branntwein III, 566, in Bier III, 688, in Wein III, 606. 607, Grenzzahlen III, 648. 651, in Gerbebrühen III, 733.
Säurealizarinblau III, 1062.
Säurealizarindunkelblau III, 1102.
Säurealizaringrün III, 1062.

Säurebeständigkeit von Tonwaren 613.
Säureblau III, 1047. 1048.
Säurebraun III, 1142.
Säureeosin III, 1034.
Säurefuchsin III, 1041. 1132.
Säuregelb III, 993.
Säureharze vom Raffinieren von Mineralölen III, 62.
Säuren, flüchtige, im Wein III, 657, in Bier III, 688.
Säuren, organische, Titrieren von 67. 77. 82. 85.
Säuren, starke, Titrieren von 67. 68. 77. 84.
Säuren in Austrittsgasen der Bleikammern 337.
Säuren, schwache, Verhalten gegen Indikatoren 67. 68, gegen Methylorange 74. 77. 78, gegen Lackmus 82, gegen Phenolphtalein 85.
Säurerhodamin III, 1136.
Säureteer III, 63.
Säureviolett III, 1043. 1044. 1048. 1094. 1096.
Säurezahl III, 172. 197. 199. 201. 203, bei Harzen III, 269. 270.
Schädlichkeit von Abwässern für Fischzucht 877, Viehzucht 879, gewerbliche Zwecke 881, Boden 882.
Schaffgottschsche Lösung 530. 531. 595. 716. II, 416. Darstellung 716.
Schalteröle III, 51.
Schaumweine III, 663.
Scheeles Grün II, 810.
Scheidekalk III, 478.
Scheideschlamm III, 441.
Scheidung des Goldes II, 151. 158.
Schellack III, 219.
Schellacklösung zum Denaturieren von Alkohol III, 554.
Schiefer, bituminöse III, 67. 70. 76, Teere und Öle daraus III, 70. 76.
Schieferöle III, 70. 76, als Rohstoff für Kautschukindustrie III, 329.
Schießbaumwolle s. Nitrozellulose.
Schießpulver s. Schwarzpulver und Pulver, rauchloses.
Schimmels Test III, 386.
Schlacken, Analyse II, 30, Bestimmung in Eisen II, 104, granulierte 697, Beimischung zu Portlandzement 719. 762.
Schlackenzement 698.
Schlaglot II, 246.
Schlämmanalyse 575. 710. 887. 888, Apparate dafür 710. 889.
Schlämmzylinder von Kühn 889.
Schleifscheibe v. Bauschinger 761.
Schlempekohle 547, Untersuchung 548, vom Strontianverfahren, Untersuchung III, 468.
Schmalzsurrogate III, 209.
Schmelze von Leblanc-Soda, s. Rohsodaschmelze.
Schmelzfarben 671. 672.
Schmelzpunktbestimmung, nach Krämer und Sarnow II, 743, III, 55. 56, nach Schukoff III, 72. 227. 233, für Öle, Fette, Wachse III, 154, nach Pohl III, 155, nach Redwood III, 155, von Pech II, 743, von Paraffin III, 232.
Schmelzpunkte von Ölen, Fetten, Wachsen III, 196—203.
Schmelzsoda der Zellstoffabriken 450.
Schmiermittel, nicht ölige, III, 84.
Schmieröle III, 81 (s. a. Maschinenschmieröl, Zylinderschmieröl etc.), Charakteristik der einzelnen III, 81, Mineralschmieröle III, 81. 84, fette Öle III, 82, Mischungen von fetten Ölen und Mineralölen III, 83, konsistente Fette III, 83, emulgierbare (wasserlösliche) III, 83, Kautschuköle III, 84.
Schnelllot II, 292.
Schnitzel, ausgelaugte III, 440.
Schokoladenfette III, 210.
Schöpfprobe II, 107.
Schreibtinten III, 765.
Schriftmetall II, 289.
Schrot II, 270. 271. 315.
Schultze-Pulver II, 508. 509.
Schulzesches Gemisch zur Trennung von Faserbündeln III, 1218.
Schüttelgefäß für Nitrometer 164.
Schüttgelb III, 1205.
Schwarz für Wolle III, 1009 (s. a. Wollschwarz).
Schwarz auf Baumwolle, Nachweis der verschiedenen III, 1147.
Schwarzkupfer II, 231.
Schwarzpulver II, 484.
Schwebeanalyse 762.
Schwefel (Rohschwefel), Untersuchung 265, Handelssorten 265, Feinheitsgrad 266, Bestimmung von Asche 267, von Feuchtigkeit 267, von bituminösen Stoffen 268, von Arsen 268, von Selen 268, direkte Bestimmung des Schwefels 269, Tabelle der Löslichkeit i. Schwefelkohlenstoff 270, Untersuchung von Stangenschwefel 271, von Schwefelblumen 271. s. a. Gasschwefel.
Schwefel, Bestimmung in Schwefelkies 273, Methode von Lunge 274, trockene Aufschließung 276, Bestimmung in Blende 289, in Abbränden von Schwefelkies 294, in Kupfererzen, Steinen etc. II, 215, in Handelskupfer II, 226, in Handelswismut II, 281, in Blende 289, II, 318, in Handelszink II, 322, in Leuchtgas II, 622, in Rauchgasen 243, in Kohlen etc. 248. 428. II, 559, in Rohschwefel 269, in Gasschwefel 271, in Eisenerzen, Nachweis II, 3, Bestimmung II, 28. 45, in Eisen II, 93, in Antimonerzen II, 311, in Handelsnickel II, 342, in Schwarzpulver II, 485, in Gasöl II, 559, in Calciumkarbid II, 718. 721, in Acetylen II, 717. 724, in Gaswasser II, 684. 703. 705, in Benzol II, 752, in Leuchtpetroleum III, 38, in Rohkautschuk III, 324, in Kautschukwaren III, 336. 339. s. a. Schwefelsäure, gebundene.
Schwefel, nutzbarer, Bestimmung 271. 272. 273. 278, in Blende 293, freier, im Ultramarin II, 839, Verluste im Bleikammerprozeß, Formel zur Berechnung 341, Bestimmung im Boden 901.
Schwefel für Explosivstoffe II, 477, für Ultramarinfabrikation II, 833, für Kautschukindustrie III, 331.
Schwefelantimon für Zündwaren II, 521.
Schwefelarsenverbindungen, für Gerberei III, 721.
Schwefelblau III, 1086. 1116.

Schwefelblumen 267. 271, für Zündwaren II, 522.
Schwefelbraun III, 1086. 1144.
Schwefelchlorür III, 331.
Schwefeldioxyd (s. a. schweflige Säure), Fabrikation, Rohmaterialien 265, Betriebskontrolle 294, Bestimmung in Röstgasen nach Reich 298. 299, durch spezifisches Gewicht 303.
Schwefeldioxyd, flüssiges, Untersuchung 305, Eigenschaften 305.
Schwefelfarbstoffe III, 1083. 1146. 1147.
Schwefelgelb III, 1124.
Schwefelgrün III, 1126.
Schwefelindigo III, 1086. 1116.
Schwefelkatechu III, 1086. 1144.
Schwefelkies 273, Pulverisieren 273, nasse Aufschließung 274. 276, Entfernung des Eisens 274. 275. 276, Fällung des Baryumsulfats 275, trockene Aufschließung 276, Bestimmung des Arsens 282, von Kupfer 286, von Blei 287, von Zink 288, von Kohlenstoff 288, Unterscheidung von Magnetkies 289.
Schwefelkies in Ton 596, in Dachschiefer 616.
Schwefelkohlenstoff, in Luft 931. 951, in Leuchtgas II, 621, in Benzol II, 750, Untersuchung des käuflichen III, 851.
Schwefelkorinth III, 1086. 1114.
Schwefellaugen von Sodarückstand 445.
Schwefelnatrium, Bestimmung durch Jodlösung 131, in Rohsoda 432, in Laugen 445, in Schmelzsoda 451, in Handelssoda 465, in Sekunda-Soda 468, für Gerberei, Untersuchung III, 720, für Farbenfabrikation, Untersuchung III, 965.
Schwefelregeneration nach Chance-Claus 444.
Schwefelsäure, Eigenschaften 347, Spez. Gew. 348, Tabelle der Normal-Eichungs-Kommission 350, Umwandlung der Dichten in Baumégrade 352, Spez. Gew. nach Lunge, Isler und Naef 354, andere Tabellen 358, Temperatur-Korrektion 358, Einfluß der Verunreinigungen auf spez. Gew. 361, Verunreinigungen in Handelssäuren 361, Schmelzpunkte 362, Siedpunkte 363, Qualitativer Nachweis von Verunreinigungen 363. 366, von Stickstoffsäuren 364, von Arsen 367 (s. d.), Quantitative Best. von freier Schwefelsäure 380, Best. der Verunreinigungen: SO_2 380, salpetrige Säure 380 (s. d.), Salpetersäure 382, Selen 383, Blei 383, Eisen 384, Salzsäure 387, Arsen 388. II, 304, für Sulfatfabrikation 410, für Explosivstoffe II, 479, Nachweis und Bestimmung in Salzsäure 420, Abschätzung durch Baryumsulfat-Trübung 420, in Rotweinen III, 605. 656, in Weißweinen III, 621. 656, in Süßweinen III, 663, Verhalten, bezw. Beseitigung bei der Kalibestimmung 530. 538. 542. 543, Bestimmung in Kalirohsalzen 538, in Kalkstein 684, in Zement 714.
Schwefelsäure, gebundene 274, Bestimmung durch maßanalytische Methoden 278, Wildensteins 278, Chromatmethoden 279, Andere 280, Benzidinmethode 280. 281, Bestimmung in Solen 403, in Salz 407, bei Wasseranalysen 783, kalorimetrisch 784.
Schwefelsäure, rauchende 389, Eigenschaften 389, Schmelzpunkte 389, Siedpunkte 390. Spez. Gew. 390, Verunreinigungen 391, Quantit. Analyse 391, Probenahme 391, Prinzip der Analyse 392, Abwägung 392, Hahnröhre 394, Kugelhahnpipette 395, Einfluß der schwefligen Säure 395, der fixen Verunreinigungen 397, Freiberger Verfahren 397, Ausrechnung des Resultates 398, Tabelle von Knietsch 398. 399, von Grünhut 398. 400, Verfahren von Setlik 399, nach Rabe 401.
Schwefelsäurefabrikation 334, Ausgangsmaterialien 334, Betriebskontrolle 334, Untersuchung der Gase 334 (s. Austrittsgase), der Betriebssäuren 342.
Schwefelsäuretest für Benzol II, 756.
Schwefelschwarz III, 1086. 1108. 1146.
Schwefelung des Hopfens III, 672, der Gerste III, 678.
Schwefelverbindungen, organische im Leuchtgas II, 621.
Schwefelwasserstoff, Verhalten zu Indikatoren 67. 77. 83. 88, Titrierung mit Jod 135, neben Kohlensäure 446, neben schwefliger Säure 446, in Trinkwasser 823, kolorimetr. Best. 823, in Abwässern 864, in Luft 931. 951, in Leuchtgas II, 619, Absorption durch Gasreinigungsmasse II, 663, s. a. Sulfide.
Schwefelwasserstoff in Gaswasser II, 684. 703, in Wein III, 642. 660.
Schweflige Säure, Verhalten gegen Methylorange 77. 396, gegen Lackmus 84, 396, gegen Phenolphtalein 304. 395, Titrierung mit Jodlösung 135, Best. in technischen Lösungen 304, neben Sulfiten 305. 306, halbfreie 305. 306, in Schwefelsäure 380, Einfluß beim Titrieren von rauchender Schwefelsäure 395, Nachweis in Salzsäure 423, in Luft 929. 951, s. a. Schwefeldioxyd.
Schweflige Säure in Rauchgasen verschiedener Art 952, in Wein III, 621, Grenzzahlen III, 658, in Hopfen III, 672, in Bier III, 689, in Essigsäure III, 821. 934.
Schweflige Säure, Fabrikation, Rohmaterialien 265, Betriebskontrolle 294, Endprodukte 304.
Schweflige Säure, Lösungen, Untersuchung 304, Spez. Gew. 305.
Schweinefett III, 202, 209.
Schweinfurter Grün II, 807.
Schweißechtheit von Farbstoffen III, 985.
Schwelkohle III, 67.
Schwelversuche III, 67.
Schweröl von d. Teerdestillation II, 742.
Schwimmer für Büretten 57. 58. 59.
Schwindung des Tons beim Trocknen 578, beim Brennen 582.

Seelöwentran III, 726.
Seger-Kegel 198. 582. 589. 590. II, 553.
Seger-Öfen 36. 579.
Seide, Unterscheidung von Wolle III, 1223, von dieser und anderen Fasern III, 1219. 1226, quantitative Trennung von Baumwolle und Wolle III, 1227, beschwerte, Untersuchung III, 1228. 1232. 1234, Bestimmung des Décreusage III, 1235, Unterscheidung von echter und wilder III, 1236, Mikroskopische Prüfung III, 1238, Unterscheidung von Kunstseide III, 1242.
Seide, künstliche, Mikroskopisches Bild III, 1238, Untersuchung III, 1240, Unterscheidung der einzelnen Arten III, 1242.
Seidenbaumwolle III, 1239.
Seidengrau III, 1102. 1104.
Seidengrün III, 1074.
Seife, Bestimmung in Schmierölen III, 126, in konsistenten Maschinenfetten III, 144, in emulgierbaren Mineralölen III, 148, Arten III, 240, Natronseifen III, 241, Toiletteseifen III, 241, Kaliseifen (Schmierseifen) III, 242, Verfälschungen der Seife III, 243, Rohmaterialien für Seifenfabrikation III, 243, Untersuchung III, 243, Probenahme III, 243, Bestimmung der Fettmasse und des Gesamtalkalis III, 244, Gebundenes Alkali, freies kaustisches Alkali und alkalische Salze III, 246, Freie Fettsäuren III, 247, Wasser III, 247, Untersuchung der Fettmasse III, 248, Bestimmung der Harzsäuren III, 248, Neutralfett III, 249, Unverseifbares III, 250, in Alkohol Unlösliches III, 250, Nachweis von Glyzerin III, 252, von Zucker III, 252, von Karbolsäure III, 253, Metallseifen III, 253.
Seifenechtheit von Farbstoffen III, 983.
Seifenlösung zur Bestimmung der Härte des Wassers 776, Tabelle dafür 778, Einfluß der Magnesia 778.
Seifenöle III, 65.
Seifenpulver III, 242.
Seignettesalz III, 872.
Sejleberöl III, 198.
Sekunda-Soda 467.
Selen in Schwefel 268, in Schwefelsäure 364. 366, Einfluß auf Nachweisung von Arsen 376, auf die Brucinreaktion 383, in Salzsäure 424, in der Glasfabrikation 643, Nachweis 655, in Kupfer II, 230, in Handelswismut II, 281.
Senföl III, 196, in Kraftfuttermitteln II, 460, Bestimmung III, 294, in Senfpapier und -Leinwand III, 305, Eigenschaften des echten III, 384, des künstlichen III, 384.
Senfpapier und -Leinwand III, 305.
Sericin III, 1232.
Sesamöl III, 196, deutsches III, 196.
Sheabutter III, 200.
Shoddy III, 1236.
Sichertrog II, 147.
Siebe für Tonanalyse 576.
Siedpunktsapparat für Benzol II, 747.
Sikkative III, 214.
Silber II, 115, Silbererze II, 115. 130, Trockene Proben für Erze II, 116, Verbleiung II, 116, Ansiedeprobe II, 116, Tiegelprobe II, 121, Kupellation II, 125, Kombinierte Blei- und Silberprobe II, 128, Kombinierte nasse u. trockne Probe für Erze II, 129, Quantitative Lötrohrprobe II, 129, Ballings maßanalytische Silberprobe für Bleiglanze II, 129, Bestimmung nach Gay-Lussac II, 134, nach Volhard II, 139, durch Gewichtsanalyse II, 141, in Barrensilber II, 142, in Silberbädern II, 143, Wiedergewinnung aus Chlorsilber und Rhodansilber II, 144, Nachweis in Legierungen durch Strichprobe II, 133, Unterscheidung von silberähnlichen Legierungen II, 145, Prüfung von Blicksilber auf Gold II, 166.
Silberamalgam II, 131.
Silberbäder II, 143.
Silberlegierungen II, 248.
Silberlösung, normale 141.
Silbernitrat II, 378.
Silicium, Bestimmung in Eisen II, 51, in Handelszink II. 323, in Handelsaluminium II. 354.
Siliciumbronze II, 245.
Siliciumeisen II, 53.
Siliciumkupfer II, 236.
Silikate, Bestimmung i. Schmelzsoda 452, in Handelssoda 465, Verhalten zu Indikatoren 78. 83. 88.
Sinterungsfähigkeit des Tons 581.
Sirupe, s. Dicksaft.
Skarnitzel II, 133. 152.
Skateleberöl III, 198.
Smalte II, 339. 801.
Soda als Ursubstanz für Acidimetrie 98. 102, für Chamäleoneinstellung 121, kalzinierte 454, spez. Gew. der Lösungen 455. 456, Best. des Titers 457, Bezeichnung der Grädigkeit 458, Tabelle dafür 460, Dichte der Soda 461. II, 834. 835, Feinheitsgrad 463, vollständige Analyse 464, Sekunda-Soda 467, chemisch-reine 469, krystallisierte 471, kaustische 472 (s. d.), kaustisches Sodasalz 475, Kasseler 475, als Material für Glasfabrikation 639, für Ultramarinfabrikation II, 883.
Sodafabrikation 426, nach Leblanc 426, Rohstoffe 426, Rohsodaschmelze 429, Rohlauge 433, karbonisierte Laugen 436, Mutterlaugen 437, Auslaugerückstand 442, Ammoniaksodafabrikation 447, kaustische Soda 448 (s. d.), Handelsprodukt 454.
Sodarückstand s. Auslaugerückstand.
Sojabohnenöl III, 196.
Solaröl III, 4.
Solidgrau III, 1085.
Solidgrün III, 1035.
Solidsäureeosin III, 1054.
Solvent-Naphtha II, 746, als Rohstoff für Kautschukindustrie III, 329.
Sonnenblumenöl III, 196.
Sonnengelb III, 1030.
Sorbinrot III, 1138.
Soxhlet-Extraktions-Apparat III, 204. 391.
Soxhlets Filter III. 403.
Speiseöle, Speisefette III. 205.
Spektroskopische Untersuchung der Farbstoffe III, 1148.

Sperrflüssigkeit für Gase 177.
Spezifisches Gewicht s. Aräometer der Gase II, 639.
Spiköl III, 385.
Spindelschmieröl III, 4. 82.
Spiritus, Nachweis in ätherischen Ölen III, 375.
Spiritusbrenner 39.
Spiritusfabrikation III, 519, Untersuchung des Wassers III, 519, der stärkemehlhaltigen Rohmaterialien III, 520, der zuckerhaltigen Rohmaterialien III, 523, seltenere Rohstoffe III, 525, Untersuchung des Getreides III, 526, des Grünmalzes III, 527, des Darrmalzes III, 531, der Maischen III, 532 (s. d.), des Hefenguts und der Hefe III, 544, Lutter u. Schlempe III, 550, Alkoholometrie III, 550, Denaturierungsmittel III, 551.
Spratzen II, 127.
Sprenggelatine II, 496, Stabilitätsprobe II, 507.
Sprengstoffe s. Explosivstoffe.
Spritblau III, 1045.
Spriteosin III, 1052.
Spritzen beim Auflösen, Verhütung 26.
Stabilitätsprobe für Nitrozellulose II, 487, englische Vorschriften II, 503, Apparate für II, 503, Probepapier für II, 505, für Dynamite II, 506, für Sprenggelatine u. Gelatinedynamit II, 507, für Schießbaumwolle und Pulver ähnlicher Art II, 508, für Cordit u. ähnliche rauchlose Pulver II, 509, von Guttmann u. anderen II, 510, von Will II, 512.
Stahl, gehärteter II, 68.
Stammersche Röhre III, 478.
Stangenschwefel 270.
Stärke in Kraftfuttermitteln II, 459, Bestimmung durch Inversion III, 496. 520, Untersuchung der käuflichen III, 505, Unterscheidung durch das Mikroskop III, 506, Best. d. Wassergehaltes III, 511, Prüfung auf Säure III, 515, auf Klebfähigkeit III, 516, Verunreinigungen u. Verfälschungen III, 516, für Spiritusfabrikation III, 520, in Papier III, 759, unaufgeschlossene in Maischen III, 532. 533, Nachweis in Preßhefe III, 547, lösliche 132.
Stärkefabrikation III, 494, Rohmaterialien III, 494, Best. des Stärkemehls durch Auswaschen III, 495, auf chemischem Wege III, 495, durch spez. Gewicht der Kartoffeln III, 498 (s. Stärke), Abfallprodukte III, 517, Hilfsrohstoffe III, 518.
Stärkelösung 132.
Stärkezucker, unreiner, Nachw. im Wein durch Polarisation III, 614, Zusatz zu Wein III, 656.
Staßfurter Rohsalze, Untersuchung 534, vollständige Analyse 538, Zwischenprodukte der Fabrikation 539.
Stativ, mechanisches, für Gasvolumeter 166.
Staub, Best. in Luft 946, Mengen in Luft 953.
Staubprobe für Gold II, 165.
St. Denis-Rot III, 1014. 1140.
St. Denis-Schwarz III, 1146.
Stearin für Zündwaren II, 522, für Kerzen III, 225. 229, Verfälschungen III, 230.
Stearinkerzen III, 225, Rohmaterialien III, 225, Zwischen- u. Endprodukte III, 229.
Stearinpech II, 795.
Stearinsäure, Bestimmung III, 187, in Paraffin III, 233, in Bienenwachs III, 238.
Steinkohlengas s. Leuchtgas.
Steinkohlenteer, Quellen II, 724, Eigenschaften II, 724, spez. Gewicht II, 726, Bestimmung desselben II, 728, Zusammensetzung II, 727, Produkte aus II, 727, Untersuchung II, 728, Bestimmung d. freien Kohlenstoffs II, 730, Destillationsprobe II, 731, Fraktionen II, 732, Betriebskontrolle II, 733, Kohlenwasserstoffe, Farbenreaktionen II, 771, Nachweis in Erdölasphalt III, 59, s. Vorlauf etc.
Steinkohlenteerpech, Arten II, 742, Kauprobe II, 743, Erweichungsprobe II, 743, Schmelzprobe II, 743, Eigenschaften des technischen II, 742. 794, Verkokungsprobe II, 794, Aschengehalt II, 795, Unterscheidung von anderen Pechen II, 795, von Asphalt II, 795. III, 61, als Rohstoff für Kautschukwaren III, 329.
Steinsalz 404.
Sternanisöl III, 385.
Sterro-Metall II, 246.
Stichlingöl III, 189. 198.
Stickoxyd, Best. in Austrittsgasen der Bleikammern 339, in Luft 929.
Stickoxydul, Best. 340.
Stickstoff, Dietrichs Tabellen f. Bestimmung im Azotometer 148, Bestimm. in Trinkwasser 815, Tabelle der Löslichkeit in Wasser 822, Bestimmung in Abwässern nach Kjeldahl-Jodlbauer 858, suspendierter organischer 863, Best. im Boden 901, in Luft 919, in Aluminium II, 358, in Düngemitteln II, 380. 432, für internationalen Handel II, 445, in Melassefutter II, 466, in Nitrozellulose II, 488, in Gasgemengen II, 570. 598, in Peruguano II, 432, in Wein III, 640, Grenzzahlen III, 659, in Gerste III, 676, in Bier III, 688.
Stickstoffbestimmung nach Dumas 163. 166. 168, nach Kjeldahl in Kohlen 249, in Düngemitteln II, 380, a) salpetersäurefreien II, 380, b) salpetersäurehaltigen II, 383, Methode von Jodlbauer II, 384, von Förster II, 385, von Veitsch-Gunning II, 386.
Stickstoffsäuren in Austrittsgasen von Bleikammern 337, in Nitrose 346. 347, Nachweis in Schwefelsäure 364.
Stinkasant III, 287.
Stokessche Flüssigkeit 936.
Straßengas, Unterschied von Rohgas II, 599.
Streifenmethode für Tintenprüfung III, 772.
Strichprobe für Silber II, 132. 133, für Gold II, 158, für goldähnliche Legierungen II, 168.
Stroh II, 461.
Stromquellen für Elektrolyse II, 189.
Strontianitverfahren, Untersuchung des Strontianits III, 465, Glühmasse davon III, 466, Rückstände vom Löschen III, 467, Weißes Salz, Brau-

nes Salz, Schleudersalz III, 467, Schlempekohle III, 468.
Strychnin, Bestimmung in Strychnosextrakt III, 313, Untersuchung des käuflichen III, 851.
Styrax III, 284.
Succinit III, 219.
Sulfanilsäure III, 852. 921, als Reagens s. Naphthylamin.
Sulfanilinschwarz III, 1046.
Sulfat (s. Natriumsulfat) Analyse des käuflichen 411, freie Säure 411, Chlornatrium, Eisen, Kalk 411, Beurteilung nach Aussehen 426, Best. des Sulfats neben Thiosulfat 442. 452, als Material für Glasfabrikation 639, für Ultramarinfabrikation II, 834.
Sulfate als Ursache der Verfärbung des Tons beim Brennen 579, in gebrannten Tonwaren 612.
Sulfatfabrikation 402.
Sulfatmethode für Aschenbestimmung von Zuckerprodukten III, 435. 461.
Sulfatverfahren für Zellstoff 450.
Sulfide, Verhalten zu Indikatoren 67. 77. 83. 88, Analyse 131, Bestimmung des Schwefels in 457, neben Sulfit, Thiosulfat etc. 438, im Sodarückstand 444. 445, in den Laugen 445, in Schmelzsoda 451, in Handelssoda 465, in Gaswasser II, 684. 704.
Sulfinbraun III, 1083.
Sulfinfarben III, 1083.
Sulfite, Untersuchung 135. 305, Titrierung mit Jod 132. 134. 135, Einfluß auf Nachweisung von Arsen 376, Bestimmung neben Sulfid und Thiosulfat 438. II, 704, in Schmelzsoda 451, in Handelssoda 465.
Sulfitlaugen, Untersuchung 306.
Sulfocyanin III, 1096.
Sulfonal III, 853.
Sulfonazurin III, 1020. 1114.
Sulfonsäureblau III, 1020.
Sulfopone II, 826.
Sulfoschwarz III, 1085.
Sulfurimeter von Chancel 266.
Superphosphate II, 426. 441.
Superphosphatgips II, 436.
Süßholz III, 691.
Süßstoffe in Bier III, 692.
Süßweine III, 660.
Sylvinit 534.
Tabaksrauch 949.
Taboraschwarz III, 1020, 1094.
Talg, chinesischer III, 200, s. Rindstalg, Hammeltalg etc., für Gerberei III, 722.
Talgtiter III, 226.
Tannin zur Titerstellung für Gerbstofftitrierung III, 702, Untersuchung des käuflichen III, 854. 929.
Tanninheliotrop III, 1074.
Tanninorange III, 996. 1120.
Tara, Gewichte für 24.
Tartrazin III, 1034. 1118.
Tastapparat von Bauschinger 750.
Teer s. Steinkohlenteer etc., aus Petroleum III, 54, aus Braunkohlen, Ausbeute III, 67, Prüfung des Rohteers III, 68, Nachweis in Schmierölen III, 132.
Teer, präparierter II, 746. 792.
Teerdampf II, 635.
Teerfarbstoffe, Nachweis in Rotwein III, 616, in Weißwein III, 629, Verbot des Zusatzes zu Wein III, 656.
Teerprüfer, Lunges II, 792.
Tellur in Gold III, 146. 148, in Kupfer II, 230, in Handelswismut II, 281.
Temperaturen, Korrektion für, beim Eichen 43. 45. 46. 54. 55, Einfluß auf Empfindlichkeit der Indikatoren 68. 70. 74. 75.
Temperaturmessung s. Thermometer, Pyrometer, Wärmemessung.
Temperkohle II, 55. 65.
Tenax-Apparat von F. C. G. Müller 866.
Terpentin III, 284.
Terpentinöl, Nachweis in Benzin III, 23, Eigenschaften und Untersuchung III, 385, Nachweis in ätherischen Ölen III, 376, als Denaturierungsmittel für Alkohol III, 554.
Terrakotta III, 1033. 1142.
Terrakottarot III, 1001.
Testefas III, 3.
Tetrachlorkohlenstoff in Luft 951.
Tetrajodfluorescein III, 1052.
Tetrazofarbstoffe III, 1005, aus Benzidin und seinen Analogen III, 1011.
Texasöl III, 5.
Thalpotasimeter 196.
Thénardsblau II, 801.
Thermoelektrische Pyrometer 202, Behandlung 205.
Thermometer 194. für Temperaturen über 300° 194. 195. Schutz durch Umhüllung 195. Hilfskörper für 195, selbsttätig meldende 195, registrierende 195, mit Kalium-Natriumfüllung 196.
Thermophon 199. 200.
Thermosäule von Gülcher II. 190.
Thiamingelb III, 1033.
Thiazime III, 1067.
Thiazinbraun III, 1034. 1142.
Thiazinrot III, 1034. 1138.
Thiazolfarbstoffe III, 1030.
Thiazolgelb III, 1032. 1122.
Thioflavin III, 1031, 1120.
Thiogenschwarz III, 1110.
Thiokatechin III, 1083. 1144.
Thiokarmin III, 1068. 1098.
Thionalbraun III, 1084.
Thiongrün III, 1084.
Thioninblau III, 1068.
Thionschwarz III, 1084.
Thiophene II, 752.
Thiophenolschwarz III, 1086. 1110.
Thioschwefelsäure und deren Salze, Verhalten gegen Methylorange 77. 78.
Thiosulfate, Reaktion mit Jod 136, Bestimmung neben Sulfid und Sulfit 438. II, 704, Nachweis in Soda 470, Nachweis in Bikarbonat 476, in Gaswasser II, 685. 704.
Thioxinschwarz III, 1110.
Thomasmehl II, 407. 408. 427. 444, Verfälschungen II, 430.
Thorium, Bestimmung in Monazitsand II, 362.
Thoriumnitrat III, 364.
Thymianöl III, 386.
Thymol III, 857.
Tiegel von Gooch 31, für Goldproben II, 162.
Tiegelprobe für Silber II, 121. für Gold II, 149.
Tierleim in Papier III, 758.
Tieröl III, 553.
Tinkturen III, 310, von Digitalis, Opium, Strychnos III. 313.
Tinte III, 762, Übersicht, Tintensorten III, 762, Beschaffenheit, Tinte als Suspension III. 763, Tinte als klare Lösung III, 763, Beschaffenheit der

Farbstoffe III, 764, Vorläufige, endgültige Färbung III, 765, Übersicht nach dem Zwecke III, 765, Schreibtinten, Kopiertinten III, 765, Normaltinten III, 766 (s. d.), Eisengallustinten III, 768, Ursachen des Nachdunkelns III, 769, Qualitative Untersuchung III, 771, Streifenmethode III, 772, Diagnostische Reaktionen III, 775, Blaufließende Tinten 777, Grünfließende 779, Rotfließende 779, Violett- und Braunfließende 780, Schwarzfließende 782, Prüfung der Normaltinten III, 783, Prüfung auf Schwarzwerden oder Nachdunkeln der Schriftzüge III, 783, auf Haltbarkeit im Glase 787, Bodensatz 789, Leichtflüssigkeit (Schreibfähigkeit) 790, Durchschlagskraft 791, Klebrigkeit 791, Kopierfähigkeit III, 791, Identitätsnachweis III, 792, Tintennormalien III, 793.
Tintometer III, 989.
Titan-Como III, 1112.
Titanrot III, 1034.
Titansäure, Bestimmung im Ton 593, Nachweis in Eisenerzen II, 4, Bestimmung II, 28.
Titerstellung nach Äquivalenten 96, empirische 97, s. Normalsäuren.
Titriermethoden, Entstehung 3.
Toledoblau III, 1022.
Tolidin III, 913.
Tollkirschenblätter III, 296.
Tollkirschenwurzeln III, 302.
Toluidin III, 888, Bestimmung in Rotanilin III, 895. 896, Erkennung kleiner Mengen neben Anilin III, 897, Technische Toluidine III, 899, Spez. Gewicht der Gemische III, 900, Farbenreaktionen auf Paratoluidin III, 901, Bestimmung von Para- neben Orthotoluidin III, 901.
Toluidinblau III, 1068. 1100.
Toluol III, 881.
Toluylenblau III, 1078.
Toluylenbraun III, 1028. 1142.
Toluylenorange III, 1012. 1122.
Toluylenrot III, 1015.
Toluylenschwarz III, 1010.
Tombak II, 244.
Ton, Eigenschaften 574, Mechanische Untersuchung 575, Schlämmanalyse 575, Plastizität 577, Trockenschwindung 578, Verhalten beim Brennen 578, Verfärbungen 579, Porosität 581, Sinterungsfähigkeit 581, Feuerfestigkeit 582 (s. d.), Chemische Analyse für keramische Zwecke 591, Aufschluß mit kohlensaurem Alkali 591. 708, desgl. mit Flußsäure 595, Bestimmung von Schwefelkies 596, Glühverlust 596, Rationelle Analyse 596. 599. Bestimmung in Kalkstein für Mörtel 680, Analyse für Zementfabrikation 708. 711, Eigenschaften für diese 712, für Ultramarinfabrikation II, 831.
Tonerde, Verhalten gegen Methylorange 78, Bestimmung 414. 593. 618. 619. 622. 623. 625. 629. 701. 895, Einfluß auf die Titrierung von Laugen 449. 465. 629, als Handelsartikel, Untersuchung 631, Bestimmung in Eisenerzen II, 10, Trennung von Eisenoxyd darin II, 10, Bestimmung mit Eisenoxyd nach Glaser II, 417.
Tonerde, schwefelsaure 620, Qualitative Untersuchung 620, freie Säure in 621. 627, Quantitative Analyse 621, Bestimmung des Zinks 625. 629, Bestimmung des Eisens 625.
Tonerdepräparate 617. 620, Ausgangsmaterialien 617, Betriebskontrolle 619, Untersuchung 632, s. Tonerde, schwefelsaure etc.
Tonit II, 508.
Ton-Pyrometer 197, Segerkegel 198.
Tonwaren, Untersuchung 601, Physikalische Methoden 601, Volumgewicht 601, Spezifisches Gewicht 602, Porosität oder Wasseraufnahme 603, Wasserdurchlässigkeit 604, Struktur des Scherbens 604, Glasurrisse 605, Härte 605, Abnutzungsfähigkeit 605, Prüfung auf Abschleifen 606, auf Zähigkeit 606, auf Festigkeit 606, auf Wetterbeständigkeit 608, schädliche Einlagerungen (Schwefelkies, Gips) 608, Frostbeständigkeit 608, Chemische Untersuchung 610, Trennung von Scherben und Glasur 610, Gehalt an Aluminiumoxyd 612, an löslichen Salzen 612, Säurebeständigkeit 613.
Torf, Untersuchung als Brennstoff 244.
Torfteer III, 77.
Trane III, 198, für Gerberei III, 723.
Transformatorenöle III, 49.
Transmissionsöle III, 82.
Traß, Zusammensetzung 692. 693, Prüfungsnormen 693, Trocknen 694, Glühverlust 695, Mahlfeinheit 695, Nadelprobe 695, Festigkeitsproben 696, wilder 697.
Traubenkernöl III, 196.
Traubenzucker, Untersuchung des käuflichen III, 855 (s. a. Glukose).
Treber (Brauerei) III, 693.
Treiben von Zement 698. 748, s. Volumbeständigkeit
Tresterbranntwein III, 587.
Tresterwein III, 649.
Triazolblau III, 1112.
Triazolviolett III, 1114.
Trichter mit verlängertem Rohr 30, für Heißfiltrieren 32.
Trimethylbenzole, Trennung II, 761.
Trink- und Brauchwasser, Entstehung aus Regenwasser etc. 768, Quellwasser 768, Brunnenwasser, Flußwasser 769, Hygienische Beurteilung 769, Verunreinigungen 769, Probenahme 770, Physikalische Untersuchung 771, Temperaturbestimmung 771, Klarheit, Farbe, Geruch 771, Geschmack 772, Chemische Untersuchung 772, Ausdrucksweise für Analysenergebnisse 772, Abdampfrückstand 773, Alkalinität 774, Härte (s. d.), Reduktionsvermögen 779. 833, Bestimmung durch Permanganat 780, Bestimmung von Kieselsäure 783, Schwefelsäure 783. 833, Chlor 785. 832, Jod 786, Salpetersäure 787, salpetrige Säure 793, Phosphorsäure 796. 834, Kohlensäure 797, Kalk und Magnesia 799, Kali und Natron 800, Ammoniak 801, Albuminoid-Ammoniak 805, Proteid-Ammoniak 806, Eisen 808, Blei

812, Gase 814, Sauerstoff 817, Fäulnisfähigkeit 820, Tabelle der Löslichkeit der Gase in Wasser 822, Schwefelwasserstoff 823, Mikroskopische Untersuchung 825, Bakteriologische Untersuchung 825, Beurteilung 830.
Triphenylmethanfarbstoffe III, 1035.
Trisulfonblau III, 1017. 1112.
Trisulfonbraun III, 1025.
Trisulfonviolett III, 1017. 1112.
Trockenschrank 34, für Zuckerrüben III, 400.
Trockensubstanz in Sodalaugen 433.
Trocknen von Niederschlägen 33, von Kohlenproben 245. 251.
Tronaviolett III, 1114.
Tropäolin O III, 995, OO III, 993. 1118, als Indikator 67. 90, 000 Nr. I III, 996, 000 Nr. II III, 996, D III, 994, Y III, 995.
Tropfpunkt von Schmiermitteln III, 139, Bestimmung nach Pohl III, 139, Finkener III, 140, Ubbelohde III, 140, von Ceresin III, 240.
Tropfsäuren 342.
Trübungen in Bier III, 693.
Tuchbraun III, 1013. 1140.
Tuchorange III, 1013. 1118.
Tuchrot III, 1007. 1128. 1130.
Tunfischleberöl III, 198.
Tungöl III, 179. 196.
Türkischrotöl III, 223.
Turnbullblau II, 800.
Turners Patentgelb II, 807.
Tussahseide III, 1236. 1238. 1242.

Überchlorsäure zur Fällung von Kali 527, Darstellung 528. 529, Anwendung bei Untersuchung von Rohsalz 536, von Chlorkalium 540, von Kaliumsulfat 544, von Düngemitteln II, 416.
Ultramarin II, 830, Verluste in der Fabrikation II, 830, Rohmaterialien II, 831, Kontrolle des Betriebs II, 835, Feinheitsprobe II, 835, Rohblau II, 836, Schlämmprobe für Rohblau II, 837, des fertigen Ultramarins auf Färbekraft II, 838, auf Feinheit II, 840, Schwefel II, 839, auf Alaunfestigkeit II, 839, für Kattundruck II, 840, für Lackierzwecke II, 840, Chemische Analyse II, 840.
Umbra II, 818, türkische II, 818.
Unionechtbordeaux III, 1032.
Universal-Gasvolumeter 175.
Unterchlorige Säure, Bestimmung neben Hypochlorit 135. 517, neben freiem Chlor 517.
Untersalpetersäure, Einfluß auf spez. Gewicht der Salpetersäure 324, Tabelle dafür 325, Bestimmung 329, 333.
Uran II, 350, Erze II, 350, Untersuchungsmethoden II, 351.
Urangelb II, 353.
Uranin III, 1051. 1120.
Uranlösung für Phosphorsäuretitrierung II, 394.
Ursubstanzen für Alkalimetrie 98, immer neu abzuwägen 100, Soda 98, Verschiedene 104, s. Jodometrie, Chamäleon etc.

Valvolin III, 4.
Vanadinstahl II, 86.
Vanadiumverbindungen im Ton 580, in Tonwaren 612, Nachweis in Eisenerzen II, 5, Bestimmung in Eisen II, 86, Bestimmung in Uranerzen II, 353.
Vandura-Seide III, 1243. 1244.
Vanillin III, 858.
Vaselin II, 481, als Schmiermittel III, 137.
Vaselinöl III, 4.
Venetianerweiß II, 821.
Verbleiung von Silbererzen II, 116.
Verbrennung von Gasen zur Analyse II, 567, Volumveränderungen dabei II, 568, Verbrennungskohlensäure II, 568, Bestimmung mehrerer brennbarer Gase nebeneinander II, 569, Verbrennung durch Explosion 232. II, 571, fraktionierte II, 572. 575. 584, mittels Palladiums II, 572, mittels Platins II, 573, mit Kupferoxyd II, 575. 588, in der Buntebürette II, 584.
Verbrennungsgase, Analyse 213. II, 550, Probenahme 213. 215, Einzelanalysen 214, Oberflächliche Beurteilung durch verschiedene Methoden 214, chemische Untersuchung 215. Bestimmung des Schwefels in 243, Neutrale Zone II, 550, Wärmeverluste durch 242. 243. II, 554, Darin vorkommende Verunreinigungen 552.
Verbrennungswärme, s. Heizwert.
Vergärungsgrad von Maischen III, 539, des Bieres III, 685.
Vergilbung des Papiers III, 759.
Vergoldung II, 168.
Verharzungsprobe für Schmieröle III, 123.
Verholzungsgrad des Zellstoffs in Papier III, 756.
Verkokungsprobe, s. Koksprobe.
Verkupferungsbäder II, 249.
Vernickelung auf Eisen II, 344.
Verschlackungsprobe II, 116.
Verseifung der Ester in ätherischen Ölen III, 372.
Verseifungszahl III, 163, von Ölen, Fetten und Wachsen III, 196. 198. 200. 202, bei Harzen III, 269. 272.
Versilberung, Erkennung II, 145.
Versilberungsflüssigkeiten II 143.
Versuchsanstalt für Gasfabrikation II, 558.
Verwitterbarbeit von Glasuren 614, von Dachschiefern 616, von Gläsern 647, Prüfung darauf 652.
Vesuvin III, 992.
Vicatsche Nadel 695. 727. 728. 747.
Vidalschwarz III, 1108. 1146.
Viktoriablau III, 1047. 1098. 1100.
Viktoriagrün III, 1035.
Viktoriaschwarz III, 1008. 1092. 1094.
Viktoriaviolett III, 1004. 1094.
Violamine III, 1054. 1096.
Violettschwarz III, 1019. 1105.
Visierblende 59.
Visierlineal 162. 175.
Viskoseseide III, 1244.
Viskosimeter v. Lunge III. 92. von Engler III, 92, Vorschriften für Benutzung III, 93, von Martens III, 97. Versuche mit kleineren Flüssigkeitsmengen III, 98, bei sehr hohen Wärmegraden III, 100.
Viskosin III, 4.
Viskosität (s. a. Zähflüssigkeit von Leimlösungen II, 549. von präpariertem Teer II, 793. von Petroleum II, 30.

Volumbeständigkeit v. Zementen 698, von Romanzement 706, von Portlandzement 730, Prüfung 748, Heintzels Glühprobe 749, Darre und Dampfdarre 749, Kochprobe 749, Regeln von Tetmajer 750.
Volumenometer 184. 602. 686. 719. 720, II, 831.
Volumgewicht, s. spezifisches Gewicht.
Vorlauf von Steinkohlenteer II, 735, Untersuchung II, 735.
Vorratsflaschen für Normallösungen 62.
Vulkanisationsquotient III, 357.

Wachs für Zündwaren II, 522, chinesisches III, 202, Bienenwachs III, 202. 236.
Wachse s. Öle, Fette und Wachse, Unverseifbares in III, 192, Konstanten III, 200. 202.
Wachskerzen III, 235.
Wagen 22. II, 113. 114.
Wägen dem Messen vorzuziehen 65.
Walfischtran III, 179. 189. 198.
Walkblau III, 1076.
Walkechtheit von Farbstoffen III, 984.
Walkgelb III, 1116. 1118. 1120.
Walkgrün III, 1066. 1124.
Walkorange III, 1007.
Walkrot III, 1132.
Walnußöl III, 179. 196.
Walrat III, 202.
Walratkerzen III, 235.
Walratöl III, 179. 189. 202.
Wärmemessung 194. II, 552.
Wärmeproben für Sprengstoffe s. Stabilitätsproben.
Wärmeverluste durch Rauchgase, Formel für 242. 243, bei Retortenöfen II, 554.
Waschechtheit von Farbstoffen III, 983.
Wasser s. Trink- und Brauchwasser. Wirkung auf Glas 649.
Wasser für Kesselspeisung und andere technische Zwecke 837, s. Kesselspeisewasser.
Wasser als Sperrflüssigkeit (Gasanalysen) II, 577.
Wasser für Zuckerfabrikation III, 478, für Spiritusfabrikation III, 519, für Bierbrauerei III, 669, für Gerberei III, 719, Bestimmung in rauchender Schwefelsäure s. d., in Kochsalz (Steinsalz) 406, in Kohlen 245. 427, in Handelssoda 459, in kaust. Soda 475, in Deacon-Gasen 502, in Kalkstein 681, in Boden 897, in Luft s. Wasserdampf, in Eisenerzen II, 7, in Erzproben II, 106, in Düngemitteln II, 422. 430. 443, in Peruguano II, 431, in Kraftfuttermitteln II, 448. 468, in Schwarzpulver II, 485, in Nitrozellulose II, 487, in Leim II, 524, in Schmierölen III, 124, in konsistenten Maschinenfetten III, 145, in Seife III, 247, in Harzen etc. III, 273, in Gerbstoffen III, 707, in Leder III, 719. 738.
Wasserblau III, 1046. 1076.
Wasserdampf in Luft 919, Höchstmöglicher Gehalt in 1 cbm Luft 919, Höchstmögliche Dampfspannung in Luft 919, absolute, relative Feuchtigkeit 920.
Wasserdurchlässigkeit von Portlandzement 754.
Wasserechtheit von Farbstoffen III, 982.
Wassergas 233. 237. II, 562.
Wassergase 814. 866.
Wasserglas III, 966.
Wasserkapazität des Bodens 890.
Wasserlösliche Mineralöle III, 147.
Wasserstoffbestimmung 217. 224. 226. 231. 236. II, 567. 569. 572. 575. 584. 590. 597.
Wasserstoffsuperoxyd, käufliches III, 955, zur Titerstellung von Chamäleon 127, für Alkalimetrie 105, von Jodlösung 133, zur Analyse von Chlorkalk 511, von Braunstein 486, von Nitraten 316, von Nitrose 344, Bestimmung in Luft 923.
Wau III, 1116. 1204.
Waugrün III, 1204.
Weender Methode zur Bestimmung der Rohfaser II, 453. 469.
Weichblei II, 260. 277.
Weichgummi III, 322.
Wein III, 598, Vorbemerkung III, 598, Vorschriften für Probenahme etc. III, 599, Allgemeine Bemerkungen III, 599, Trübungen des Weins III, 600, die vom Bundesrat vorgeschriebenen Untersuchungen III, 601, Best. des spez. Gew., des Alkohols 601, des Extraktgehaltes 602, der Mineralbestandteile 605, der Schwefelsäure in Rotweinen 605, der freien Säuren 606, der flüchtigen Säuren 606, der nichtflüchtigen Säuren 607, des Glyzerins 607, des Zuckers 609, Polarisation 613, Nachweis von unreinem Stärkezucker durch Polarisation 614, Nachweis von Teerfarbstoffen 616, von fremden Pflanzenfarbstoffen 617, Best. von Gesamtweinsäure III, 618, von freier Weinsäure 619, von Weinstein 619, der Schwefelsäure 621, der schwefligen Säure 621, des Gerbstoffs 625, von Chlor- und Phosphorsäure 626, von Salpetersäure 627, von Baryum, Strontium, Kupfer 628.
Untersuchungsverfahren, für welche der Bundesrat keine Vorschriften erlassen hat III, 628, Nachw. fremder Farbstoffe in Weißwein 628, von Karamel 628, von Teerfarbstoffen 629, Best. von Bernsteinsäure 629, von Milchsäure 630, von Äpfelsäure 633, von Zitronensäure 634, der Ester, fetten Säuren, des Aldehyds 636, Best. der Dextrose und Lävulose in Süßweinen III, 636, von Mannit, Lakritzensaft, Dulcin 638, von Abrastol (Asaprol) 639, von Stickstoff 640, von Borsäure 640, von Fluorverbindungen 641, von Schwefelwasserstoff 643, von Mineralbestandteilen 643.
Beurteilung des Weins auf Grund der chemischen Untersuchung III, 643, unter Zugrundelegung des Weingesetzes von 1901 644, Zusatz von Alkohol 644, Gezuckerter Wein 645, Grenzzahlen für Extraktgehalt und Mineralbestandteile 647, Erkennung gezuckerter Weine 648, Tresterwein (petio-

sierter Wein) 649, Hefenwein III, 650, Rosinenwein III, 650, Zusatz von Saccharin und anderen Süßstoffen III, 650, Zusatz von Weinsteinsäure und Weinstein III, 651, von Äpfelsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Bukettstoffen, Essenzen III, 652, von Obstmost und Obstwein III, 653, von Gummi, Dextrin etc. III, 653, von Alaun, Baryum, Strontian, Borsäure, Fluorverbindungen, Glyzerin III, 654, von Kermesbeeren, Magnesiumverbindungen, Salizylsäure III, 655, von Oxalsäure, unreinem Sprit, unreinem Stärkezucker, Teerfarbstoffen, Wismutverbindungen, Schwefelsäure III, 656, Beurteilung außerhalb des Rahmens des Weingesetzes von 1901 III, 657, Flüchtige Säuren 657, Schweflige Säure, Chloride 658, Phosphorsäure, Mannit, Abrastol, Konservierungsmittel, Farbstoffe, Stickstoff 659, Schwefelwasserstoffe, Kalk, Kali, Natron 660, Beurteilung der Süßweine III, 660, Obst- und Beerenweine III, 663, Schaumweine III, 663.
Weingeistthermometer 194.
Weinhefe III, 862.
Weinsäure, Bestimmung in Wein III, 618. 619, Zusatz zu Wein III, 651, Bestimmung der Gesamtweinsäure in Weinhefe, Weinstein etc. III, 865, Untersuchung der käuflichen III, 872.
Weinsäureindustrie III, 862, Rohmaterialien III, 862, Untersuchung derselben III, 863. 869, Betriebskontrolle III, 870, Endprodukte III, 872.
Weinstein als Ursubstanz für Alkalimetrie 109, Bestimmung in Wein III, 619, Zusatz zu Wein III, 651, Untersuchung des rohen III, 863, Untersuchung des reinen III, 872.
Weinsteinsäure s. Weinsäure.
Weißblech II, 91.
Weißmessing II, 246.
Weißmetalle II, 178. 243. 286. 292.
Weizenstärke III, 506.
Weldon-Verfahren 484. 489. 493.
Weldon-Schlamm 493, Mangandioxyd 493, Gesamtmangan 494, Basis 494.
Werkblei II, 125. 131. 151. 268.
Wetterbeständigkeit s. Verwitterbarkeit.
Wheatstonesche Brücke 200. 202.
Widerstandpyrometer 201.
Wiener Lack III, 1207.
Wiesnegg-Ofen 35. 39.
Wietzer Oel III, 3. 4. 5. 7.
Winkler-Bürette 217.
Wirkungswert von Normalsäuren 110.
Wismut, in Handelskupfer II, 222. 227, Kolorimetrische Bestimmung II, 229, Erze u. Hüttenprodukte II, 273. Methode von Fresenius II, 273, von Heintorf II, 276, von Hampe II, 277, Wismut des Handels II, 278, Elektrolytische Bestimmung II, 282, Wismutlegierungen II, 282, Wismutverbindungen im Wein III, 656.
Wolfram II, 84. 85. 348, in Aluminium II, 359.
Wolframbronzen II, 350. 827.
Wolframerze II, 348.
Wolframsäure, Bestimmung in Eisenerzen II. 29.
Wolframstahl II, 84.
Wolle, Unterscheidung von Seide III, 1223, von dieser und anderen Fasern III, 1219. 1226, Quantitative Trennung von Baumwolle III, 1226. 1227, von Baumwolle und Seide III, 1227, von Kunstwolle III, 1236, Mikroskopische Prüfung III, 1238.
Wollblau III, 1100. 1102.
Wollfett als Schmiermittel III, 83, Nachweis in Mineralschmieröl III, 128, in Degras III, 730.
Wollgrau III, 1094.
Wollgrün III, 1048. 1124.
Wollöle, Wollspicköl, Wollschmälzöle III, 210.
Wollscharlach R III, 999.
Wollschwarz III, 1008. 1009. 1094.
Wollstaub II, 433.
Wolltiefschwarz III, 1094.
Wollviolett III, 995. 1100.
Wollwachs (Wollfett) III, 202.
Wood-Metall II, 255.
Würze, Farbe III, 685, Betriebswürze III, 686.
Wurzeln III, 302.
Wurzelstöcke III, 303.

Zähflüssigkeit von Schmierölen III, 92, Englers Viskosimeter III, 92, Vorschriften dafür III, 93, Änderungen der Zähflüssigkeit von Ölen III, 96, Abkürzung der Versuche III, 97, in der Kälte III, 100, von Fetten, Ölen III, 161 (s. a. Viskosität).
Zeißsche Meßkammer III, 545.
Zellstoff-Fabrikation, Schmelzsoda 450.
Zellulose, s. Rohfaser. Bestimmung der nicht nitrierten in Nitrozellulose II, 491, Nachweis in Papier III, 754, in Gespinstfasern III, 1216.
Zellulosehydrat III, 1239.
Zementklinker 713. 718.
Zementkupfer II, 430.
Zementrohmehl 713.
Zentrifugieren von Niederschlägen 32.
Zerkleinerung der Proben 11. 12. 20. II, 104.
Zimtöl III, 386.
Zimtsäure III, 860.
Zink, Bestimmung in Schwefelkies 288, in Blende 290, in schwefelsaurer Tonerde 625, im Boden 904, Einfluß auf Bestimmung der Schwefelsäure 289, Vorkommen in Handels-Schwefelsäure 361, reines für Nachweisung von Arsen 368, inaktives für diesen Zweck 370. 375, zur Reduktion von Ferrisalz 384, in Eisenerzen, Nachweis II, 3, Bestimmung II, 20, Erze II, 313, Prüfungsmethoden (s. a. Zinkblende) II, 313, Bestimmung des Zinks als Schwefelzink III, 313. 318, durch Elektrolyse II, 315, Titration nach Schaffner 390, II, 316, durch Ferrocyankalium II. 317, Spezielle Methoden für Erze, geröstete Erze, Ofenbrüche, Raumasche II, 318, Titration in ammoniakalischer Tartratlösung nach Voigt II.

320, Bestimmung von Blei und Eisen II, 320, Rohzink II, 321, Untersuchung auf Kadmium II, 329, Handelszink II, 321, Untersuchung auf Kadmium II, 329, Zinkstaub s. d., Legierungen, Krätzen, Aschen II, 326.
Zinkacetat II, 372.
Zinkblende 289. II, 313, Bestimmung d. Gesamtschwefels 289, von Zink 290, von Blei 292, von Fluor 293, verwertbarer Schwefel 293, Abbrände von 298.
Zinkchlorür, s. Chlorzink.
Zinkerze, Untersuchung auf Kadmium II, 328.
Zinkgrün II, 810.
Zinkolith II, 824.
Zinkoxyd 641.
Zinkschaum II, 132,
Zinkstaub II, 323. III, 955, Untersuchung auf Kadmium II, 329.
Zinkvitriol II, 371.
Zinkweiß II, 823, Griffiths II, 823.
Zinn in Eisen II, 91, in Weißblech II, 91, in Bronze II, 238, Untersuchung II, 283, Zinnerz II, 284, Probieren des Zinnsteins II, 284, Handelszinn II, 285, Legierungen s. d., Maßanalytische Bestimmungsmethoden II, 295, Elektrolytische Bestimmung II, 295, Trennung von Arsen und Antimon II, 309, Bestimmung in Handelszink II, 323.
Zinnasche 294.
Zinnbronze II, 828.
Zinnchlorür (Zinnsalz) II, 376, III, 959.
Zinnchlorür-Methode für Eisenbestimmung II, 32.
Zinnchlorid II, 377. III, 960.
Zinnhärtlinge II, 293
Zinnlegierungen, bleireiche II, 270, Weißmetalle II, 286, hoch zinnhaltige II, 286, stark bleihaltige II, 289, bleireiche Lagermetalle II, 289, bleifreie Legierungen nach Nissenson und Crotogino II, 291, bleihaltige desgl. II, 291 (Schnelllot) Bleibestimmung in altem Weißmetall II, 292.
Zinnober II, 817, als Quecksilbererz II, 174, als Rohstoff für Kautschukwaren III, 333.
Zinnober-Imitation II, 816.
Zinnober-Rot II, 818.
Zinnsalz II, 376.
Zinnsäure II, 242.
Zinnsaures Natron II, 378.
Zinnschlacken II, 295.
Zitratlösung, Märckers 896.
Zitronellöl III, 386.
Zitronenöl III, 386.
Zitronensaft III, 874.
Zitronensäure, Nachweis und Bestimmung in Wein III, 634, Zusatz zu Wein III, 652, Untersuchung der käuflichen III, 860. 876, Fabrikation III, 874. 876.
Zitronensäurelösliche Phosphorsäure II, 407. 444.
Zolfo ventilato 265. 266.
Zucker (Rohzucker, raffinierte Zucker), Untersuchung III, 453, Rendement III, 457, Bestimmung in Rüben III, 389, durch Kupferlösung III, 401, des Gesamtzuckers durch Inversion III, 408, Tabelle dafür III, 409, durch spez. Gewicht s. Saccharometer, in Zuckersäften III, 424, durch Polarisation s. d., in Rohzucker und raffiniertem Zucker III, 453, in Melasse III, 460, 523, in Branntwein und Likören III, 568, in Wein III, 609. 636, Zusatz zu Wein III, 645, s. a. Invertzucker, in Kraftfuttermitteln II, 458, in Melassefutter II, 466, in Seife III, 252, in Malz III, 684, in Bier III, 688, in Gerbstoffen III, 707, in Leder III, 742.
Zuckerarten, einzelne Methoden zur Bestimmung III, 558.
Zuckerfabrikation III, 387, Rohstoffe III, 387, s. Zuckerrüben, Säfte s. Dünnsaft, Dicksaft, Zucker, Melasse, Kalksaccharat, Strontianverfahren, Knochenkohle, Rohrzuckerindustrie.
Zuckerkouleur III, 691.
Zuckerrohr III, 482, Probenahme III, 482, Extraktion III, 482, Fabrikationsprodukte III, 484.
Zuckerrübe III, 387, Probenahme III, 387, Zerkleinerung der Proben III, 389, Bestimmes Zuckergehaltes III, 389, Alkoholische Extraktion III, 391, Digestionsmethoden III, 394, warme alkoholische Digestion III, 395, kalte wäßrige Digestion III, 395, Samenzucht III, 397, Massenuntersuchung III, 397, Apparat von Krüger III, 398, Bestimmung des Mark- bezw. Saftgehaltes III, 399, Bestimmung des Invertzuckers III, 401 (s. d.)
Zuckerrübensamen III, 412.
Zuggeschwindigkeiten 191. 193.
Zugmessung 186, für Gasretortenöfen II, 553.
Zündhölzer II, 542, Nachweis des weißen Phosphors II, 542, Quantitative Analyse II, 544.
Zündsätze II, 502.
Zündwaren II, 515, Rohstoffe für II, 515, Füllstoffe für II, 522.
Zusatzstoffe zu Portlandzement 717.
Zuschläge beim Hochofenprozeß II, 30.
Zweibadverfahren, Azofarbstoffe für III, 1029.
Zwetschgenbranntwein III, 586.
Zylinderschmieröl III, 4. 82. 85. 123.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Taschenbuch für die

Soda-, Pottasche- und Ammoniak-Fabrikation.

Herausgegeben von **Dr. Georg Lunge,**
Professor der techn. Chemie am Eidgen. Polytechnikum in Zürich.
Dritte, umgearbeitete Auflage.
Mit 18 in den Text gedruckten Figuren. — In Leder gebunden Preis M. 7,—.

Die Fabrikation der Soda
nach dem Ammoniakverfahren.

Von **H. Schreib,**
Fabrikdirektor.
Mit 104 Textfiguren und 3 lithograph. Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 9,—.

Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel.

Materialien über die chemischen Eigenschaften des verflüssigten Ammoniakgases,
gesammelt von
J. Bronn.
Mit Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 6,—.

Anleitung zur Verarbeitung der

Naphtha und ihrer Produkte.

Von **N. A. Kwjatkowsky,**
Chemiker und Ingenieur in Moskau.
Autorisierte und erweiterte deutsche Ausgabe
von **M. A. Rakusin,**
Chemiker und Ingenieur in Moskau,
Sachverständiger für Naphtha, Öle und deren Verarbeitung.
Mit 13 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.

Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze
nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie.

Zum Gebrauch in wissenschaftlichen und technischen Untersuchungslaboratorien unter Berücksichtigung der älteren und neuesten Literatur
herausgegeben von
Dr. Karl Dieterich,
Direktor der Chemischen Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. Eugen Dieterich.
In Leinwand gebunden Preis M. 7,—.

Analyse der Fette und Wachsarten.

Von **Dr. Rudolf Benedikt,**
weil. Professor an der K. K. Technischen Hochschule in Wien.
Vierte, erweiterte Auflage bearbeitet von **Ferdinand Ulzer,**
K. K. Professor und Leiter der Versuchsanstalt für chemische Gewerbe
am K. K. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.
Mit 65 in den Text gedruckten Figuren. — In Leinwand gebunden Preis M. 18,—.

Anleitung zur chemisch-technischen Analyse.

Für den Gebrauch an Unterrichts-Laboratorien
bearbeitet von
Prof. F. Ulzer und **Dr. A. Fraenkel**
Leiter der Versuchsstation — Assistent
am k. k. technolog. Gewerbe-Museum in Wien.
Mit Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 5,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Der Betriebs-Chemiker.

Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes.

Von **Dr. Richard Dierbach,**
Fabrikdirektor.

Mit 117 in den Text gedruckten Figuren. — In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Handbuch der Seifenfabrikation.

Unter Mitwirkung von **L. Borchert, F. Eichbaum, Dr. R. Hirsch, Dr. B. Kühn, H. Liebe, E. Noack, G. Weber, Th. Weichold** und anderen Fachmännern

herausgegeben von **Dr. C. Deite.**

Zweite Auflage. — In zwei Bänden.

Erster Band:
Hausseifen und Textilseifen.
Mit zahlr. in den Text gedr. Holzschnitten.
Preis M. 10,—; in Leinwand geb. M. 11,20.

Zweiter Band:
Toiletteseifen, medizinische Seifen, Seifenpulver und andere Spezialitäten.
Mit zahlr. in den Text gedr. Holzschnitten.
Preis M. 8,—; in Leinwand geb. M. 9,20.

— Jeder Band ist einzeln käuflich. —

Die Untersuchung der Schmiermittel

und verwandter Produkte der Fett- und Naphtha-Industrie.

Von **Dr. D. Holde,**
Vorsteher der Abteilung für Ölprüfung
an der Königlichen mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu Charlottenburg.

Zweite, umgearbeitete Auflage. (Unter der Presse.)

Die ätherischen Oele

von

E. Gildemeister, Leipzig und **Fr. Hoffmann,** New York

Bearbeitet im Auftrage der Firma Schimmel & Co. in Leipzig.

Mit 4 Karten und zahlreichen Abbildungen.
Preis M. 20,—; fein in Halbleder gebunden M. 23,—.

Papierprüfung.

Eine Anleitung zum Untersuchen von Papier.

Von **Wilhelm Herzberg,**
Professor, Vorsteher der Abteilung für Papierprüfung an der Königlichen Versuchsanstalt zu Charlottenburg.

Zweite, vollständig neubearbeitete Auflage.

Mit 65 Textfiguren und 16 Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines.

Unter Zugrundelegung der amtlichen, vom Bundesrate erlassenen
„Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines"

bearbeitet von **Dr. Karl Windisch,**
Ständigem Hilfsarbeiter im Kaiserlichen Gesundheitsamte, Privatdozenten a. d. Universität Berlin.

Mit 33 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 7,—.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

Von **Dr. Alexander Classen,**
Geheimer Regierungsrat, Professor für Elektrochemie und anorganische Chemie an der Königl. Technischen Hochschule, Aachen.

Vierte, umgearbeitete Auflage.

Unter Mitwirkung von **Dr. Walther Löb,** Privatdozent der Elektrochemie an der Königl. Technischen Hochschule, Aachen.

Mit 74 Textfiguren und 6 Tafeln. — Preis M. 8,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Fortschritte der Teerfarbenfabrikation

und verwandter Industriezweige.

An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichs-Patente dargestellt

von **Dr. P. Friedlaender,**

Vorstand der chemischen Abteilung des K. K. Technolog. Gewerbemuseums in Wien.

Teil I: 1877-1887 M. 40,—; II: 1887-1890 M. 24,—; III: 1891-1894 M. 40,—; IV: 1894-1897 M. 50,—; V: 1897-1900 M. 40,—; VI: 1900-1902 M. 50,—; VII: 1902-1904 M. 32,—.

Fortschritte in der Fabrikation der anorganischen Säuren, der Alkalien, des Ammoniaks

und verwandter Industriezweige.

An der Hand der systematisch geordneten Patentliteratur dargestellt

von **Viktor Hölbling,**

K. K. Technischem Rat, ständigem Mitglied des K. K. Patentamtes und Honorardozenten am K. K. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.

1895—1903.

Mit zahlreichen Textfiguren. — Preis M. 30,—; in Leinwand gebunden M. 32,40.

Die Fabrikation der Bleichmaterialien.

Von **Viktor Hölbling,**

K. K. Ober-Kommissär und ständiges Mitglied des K. K. Patentamtes, Honorardozent am K. K. Technologischen Gewerbemuseum und an der Exportakademie des K. K. Österr. Handelsmuseums in Wien.

Mit 240 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Taschenbuch für die Färberei und Farbenfabrikation.

Unter Mitwirkung von **H. Surbeck,** dipl. Chemiker, herausgegeben

von **Dr. R. Gnehm,**

Professor der techn. Chemie am Eidgen. Polytechnikum in Zürich.

Mit Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.

Das Trocknen mit Luft und Dampf.

Erklärungen, Formeln und Tabellen für den praktischen Gebrauch.

Von **E. Hausbrand,**

Oberingenieur der Firma C. Heckmann in Berlin.

Zweite, vermehrte Auflage.

Mit Textfiguren und zwei lithograph. Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.

Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillier-Apparate

mit Hülfe einfacher mathematischer Betrachtungen dargestellt

von **E. Hausbrand,**

Oberingenieur der Firma C. Heckmann in Berlin.

Zweite Auflage.

Mit 18 Fig. i. Text u. a. 13 Tafeln nebst 19 Tabellen. — Preis M. 5,—; in Leinw. gebund. M. 6,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Landolt-Börnstein

Physikalisch-Chemische Tabellen.

Dritte, umgearbeitete und vermehrte Auflage
unter Mitwirkung
zahlreicher Chemiker und Physiker
und mit Unterstützung der
Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften
herausgegeben von
Dr. Richard Börnstein, Professor der Physik an der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin. und **Dr. Wilhelm Meyerhoffer,** Professor, Privatdozent an der Universität zu Berlin.
In Moleskin gebunden Preis M. 36,—.

Naturkonstanten

in alphabetischer Anordnung.
Hilfsbuch für chemische und physikalische Rechnungen
mit Unterstützung des Internationalen Atomgewichtsausschusses
herausgegeben von
Professor Dr. H. Erdmann Vorsteher **Privatdozent Dr. P. Köthner** erstem Assistenten
des Anorganisch-Chemischen Laboratoriums der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin.
In Leinwand gebunden Preis M. 6.—.

Die physikalischen und chemischen Methoden
der
quantitativen Bestimmung organ. Verbindungen.

Von **Dr. Wilhelm Vaubel,**
Privatdozent an der technischen Hochschule zu Darmstadt.
Zwei Bände.
Mit Textfiguren. — Preis M. 24,—; in Leinwand gebunden M. 26,40.

Lehrbuch der theoretischen Chemie.

Von **Dr. Wilhelm Vaubel,**
Privatdozent an der technischen Hochschule zu Darmstadt.
Zwei Bände.
Mit Textfiguren und 2 lithogr. Tafeln. — Preis M. 32,—; in Leinwand gebunden M. 35,—.

Anleitung zur quantitativen
Bestimmung der organischen Atomgruppen.

Von **Dr. Hans Meyer,**
Professor, Privatdozent an der deutschen Universität in Prag.
Zweite, vermehrte und umgearbeitete Auflage.
Mit Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 5,—.

Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen.

Von **Dr. Hans Meyer,**
Privatdozent an der deutschen Universität in Prag.
Mit 164 Textfiguren. — Preis M. 16,—; in Leinwand gebunden M. 18.—.

Chemiker-Kalender.

Ein Hilfsbuch
für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenmänner etc.
Von **Dr. Rudolf Biedermann.**
In zwei Teilen.
I. Teil in Leinwandband. — II. Teil (Beilage) geheftet. Preis zus. M. 4.—.
I. Teil in Lederband. — II. Teil (Beilage) geheftet. Preis zus. M. 4,50.
Erscheint alljährlich.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.